

Ana Catarina Ribeiro Caiano

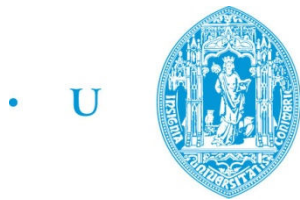
# REVESTIMENTO DE FIOS DE NITINOL — UMA APROXIMAÇÃO PARA A REPARAÇÃO DE DISPOSITIVOS MÉDICOS

Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais  
na Especialidade de Biomateriais

Setembro/2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



• U • C •

FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

# **Revestimento de fios de Nitinol – uma aproximação para a reparação de dispositivos médicos**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de  
Materiais na Especialidade de Biomateriais

**Autor**

**Ana Catarina Ribeiro Caiano**

**Orientadora**

**Doutora Ana Sofia Figueira Ramos**

**Júri**

**Presidente** Professora Doutora **Maria Teresa Freire Vieira**  
Professora Catedrática da Universidade de Coimbra

**Vogais** Mestre **André João Cavaleiro Leitão de Carvalho**  
Investigador do Centro de Engenharia Mecânica da  
Universidade de Coimbra

**Orientador** Doutora **Ana Sofia Figueira Ramos**  
Investigadora Auxiliar na Universidade de Coimbra

---

**Coimbra, Setembro de 2014**

“Transportai um punhado de terra todos os dias e fareis uma montanha.”

Confúcio

Aos meus pais e à minha irmã.

## Agradecimentos

Uma dissertação de mestrado é um percurso maioritariamente solitário, de muitas horas de esforço, dedicação e sentimentos contraditórios. Contudo, este processo de investigação é muitas vezes possível e facilitado graças ao contributo das pessoas envolventes na nossa vida, quer seja em termos académicos quer seja no apoio emocional. Como alguém disse uma vez, “A gratidão é o único tesouro dos humildes.” (William Shakespeare), e por isso expresse neste curto agradecimento o meu sincero obrigada.

À Doutora Ana Sofia Ramos, deixo um agradecimento especial pela sua orientação durante a dissertação, por toda a dedicação, simpatia e disponibilidade nos momentos de dúvida, pela competência e orientação científica, de forma simples e inteligente, que me permitiram melhorar os meus conhecimentos.

À Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira, pela oportunidade e privilégio de frequentar o mestrado, que muito contribuiu para o enriquecimento da minha formação académica e científica, e pelas sugestões, ideias e esclarecimento de dúvidas na fase inicial de desenvolvimento da dissertação.

Ao André João Cavaleiro, pelo apoio nas diversas tarefas, disponibilidade e interesse manifestado durante a dissertação.

À Joana Francisca Rodrigues, não só pelo seu apoio e amizade, mas principalmente pela ajuda nos trabalhos de laboratório, preocupação e discussão de ideias.

Aos colegas de mestrado Cátia Veneza e Miguel Travassos e membros do CEMUC, que depressa se tornaram amigos, pelo apoio e partilha de pequenos sucessos e angústias diárias durante o percurso académico.

Aos amigos, que mesmo em momentos de ausência, manifestaram sempre a sua amizade, apoio e preocupação.

Aos meus pais pelos valores e ensinamentos que me transmitiram desde sempre e que fizeram de mim a pessoa que sou, e também à minha irmã, por todo o apoio e incentivo transmitidos por eles ao longo do meu percurso académico e pessoal.

Por último, mas não menos importante, ao Ricardo, não só pelo que é, mas por aquilo que me permite e incentiva a ser, e pelo seu apoio incondicional em todos os momentos.

## Resumo

O presente trabalho visa o revestimento de fios de Nitinol com filmes finos multicamada reativos, com o intuito de empregar o calor libertado pela reação autossustentada das multicamadas numa aplicação inovadora, nomeadamente na reparação de fissuras em dispositivos médicos. Para tal, foi selecionado o sistema Ni-Al, pois os filmes multicamada Ni/Al equiatómicos apresentam um bom compromisso entre custo e entalpia de reação.

Filmes finos de Ni/Al com períodos de modelação entre 5 e 50 nm foram depositados por pulverização catódica d.c. magnetron sobre fios de NiTi com diâmetros iguais a 0,4 e 0,7 mm. Após deposição, a composição química global e a rugosidade superficial dos filmes foram avaliadas. A secção transversal das multicamadas foi observada em detalhe por microscopia eletrónica de varrimento e a estrutura cristalina estudada por difração de raios X. Por fim foram realizados testes de ignição de modo a averiguar a capacidade de autopropagação da reação nos filmes em estudo.

O trabalho efetuado permitiu comprovar a possibilidade de revestir superfícies curvas, como a dos fios, com filmes finos multicamada nanométricos. Os filmes produzidos apresentam uma espessura constante que acompanha a superfície dos fios, possuem rugosidade reduzida e as camadas de Ni e de Al são bem distintas e identificáveis. Mesmo em condições de deposição com arrefecimento ineficiente dos substratos, foram produzidos filmes multicamada com espessura total na ordem dos 4  $\mu\text{m}$ . Nos testes de ignição foi apenas possível propagar a reação em filmes Ni/Al destacados do substrato com períodos de modelação iguais ou superiores a 14 nm.

**Palavras-chave:** Fios NiTi, filmes finos multicamada, Ni/Al, pulverização catódica, SEM, ignição.

## Abstract

This paper aims at coating Nitinol wires with reactive multilayer thin films in order to use the heat released by the self-sustaining reaction of the multilayers on an innovative application, particularly for repairing cracks in medical devices. The Ni-Al system was selected because the equiatomic Ni/Al multilayer films exhibit a good compromise between cost and heat of reaction.

Ni/Al thin films with modulation periods between 5 and 50 nm were deposited by dc sputtering magnetron onto NiTi wires with diameters of 0.4 and 0.7 mm. After deposition, the films' overall chemical composition and surface roughness were evaluated. The cross section of the multilayers was observed in detail by scanning electron microscopy and the crystal structure was studied by X-ray diffraction. Finally, ignition tests were conducted in order to investigate the capability of triggering self-propagating reactions in the films under study.

The work carried out proved the possibility of coating curved surfaces, such as wires, with nanometric multilayer thin films. The films have a constant thickness which follows the surface of the wires, have a reduced roughness, and the Ni and Al nanolayers are distinct and perfectly identifiable. Even under deposition conditions with inefficient substrates' cooling, multilayer films were produced with a total thickness close to 4  $\mu$ m. In the ignition tests it was only possible to propagate the reaction on free-standing Ni/Al films with modulation periods greater than or equal to 14 nm.

**Keywords:** NiTi wires, multilayer thin films, Ni/Al, sputtering, SEM, ignition.

## Índice

Índice de Figuras .....	v
Índice de Tabelas .....	vii
Simbologia e Siglas .....	viii
Simbologia.....	viii
Siglas .....	viii
INTRODUÇÃO.....	1
1. Revisão Bibliográfica .....	3
1.1. Autorreparação em materiais estruturais .....	3
1.2. Reações exotérmicas autossustentadas .....	5
1.2.1. Multicamadas reativas .....	5
1.2.2. Sistema Ni-Al .....	9
2. Materiais e métodos.....	14
2.1. Materiais .....	14
2.1.1. Substratos .....	14
2.1.2. Alvos.....	15
2.2. Produção dos filmes finos multicamada .....	16
2.3. Caracterização dos filmes finos .....	20
2.3.1. Espessura .....	21
2.3.2. Microscopia de força atômica.....	21
2.3.3. Microsonda eletrônica.....	21
2.3.4. Microscopia eletrônica de varrimento .....	22
2.3.5. Difração de raios X.....	23
2.4. Testes de ignição em filmes finos.....	23
3. Apresentação e Discussão dos Resultados .....	25
3.1. Caracterização do substrato .....	25
3.2. Caracterização dos filmes finos .....	26
3.3. Testes de ignição.....	38
CONCLUSÕES.....	45
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	47
ANEXO A – Fichas ICDD .....	A1
APÊNDICE A – Cálculo da relação de espessuras dos elementos Me1/Me2 que compõem uma bicamada.....	A3
APÊNDICE B – Cálculo da influência do volume substrato na propagação da reação após ignição de filmes finos multicamada .....	A4

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Princípio básico do <i>self-healing</i> : a) A carga mecânica induz a fissura; b) Vista detalhada da fissura; c) a fase móvel é induzida; d) a fissura é preenchida pela fase móvel; e) imobilização após reparação [2].....	3
Figura 1.2. Esquema da reação autossustentada em filmes multicamada (adaptado de [16]). .....	6
Figura 1.3. Relação entre a velocidade de propagação e o período das bicamadas em sistemas média energia [7]. ....	8
Figura 1.4. Diagrama de equilíbrio do sistema binário Al-Ni [25]. ....	10
Figura 1.5. Micrografias TEM da secção transversal de filmes finos multicamada Ni/Al com períodos de 30 nm (a) e de 5 nm (b). As camadas mais claras são ricas em Al e as mais escuras em Ni [19]. ....	11
Figura 1.6. Relação entre a velocidade de propagação e o período das bicamadas nos sistemas Ni/Al [7]. ....	12
Figura 2.1. Fios de NiTi de diâmetros 0,4 mm (a) e 0,7 mm (b) utilizados como substrato. .....	14
Figura 2.2. Esquema ilustrativo da preparação de filmes multicamada por pulverização catódica. ....	17
Figura 2.3. Equipamento de pulverização catódica d.c. magnetrão. ....	18
Figura 2.4. Suporte para os fios de NiTi (1:1). ....	18
Figura 2.5. Técnicas e equipamentos utilizados na caracterização dos filmes finos em estudo. ....	20
Figura 2.6. Fonte de alimentação para ignição dos filmes finos por aplicação de descarga elétrica. ....	24
Figura 3.1. Difratoograma de raios X dos fios de NiTi utilizados como substrato na deposição dos filmes finos multicamada. ....	25
Figura 3.2. Curva de degradação térmica do PTFE do ensaio de TG. ....	26
Figura 3.3. Imagens AFM topográficas das superfícies do fio polido (a), do fio após limpeza na câmara de deposição (b) e do fio revestido com filme de Ni/Al (c). ...	29
Figura 3.4. Imagens AFM de amplitude (a) e de fase (b) do filme de Ni/Al. ....	30
Figura 3.5. Ilustração das várias zonas de fio observadas por SEM (1:1,5). ....	31
Figura 3.6. Filme de Ni/Al (F07V1) com $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$ nm depositado na base do fio de NiTi, observado em SEM a 50 000 X (a) e 150 000 X (b). ....	31



Figura 3.7. Filme de Ni/Al (F07V0.5) com $\Lambda_{Eq.2.1} = 50$ nm depositado na base do fio de NiTi, observado em SEM a 50 000 X (a) e 150 000 X (b). .....	32
Figura 3.8. Filmes de Ni/Al com períodos semelhantes ( $\Lambda_{Eq.2.1} \approx 50$ nm) depositados no topo dos fios de NiTi de diâmetros iguais a 0,7 mm (F07V0.5 - a) e 0,4 mm (F04V0.5 - b), observados em SEM a 150 000 X. ....	33
Figura 3.9. Filme de Ni/Al (F07V1PTFE) com $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$ nm depositado no topo do fio de NiTi, observado em SEM a 150 000 X. ....	33
Figura 3.10. Filme de Ni/Al (F04V0.5) com $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$ nm depositado sob fio de NiTi observado em SEM com ampliação de 150 000 X na zona de topo do fio (a) e na base do fio (b). ....	34
Figura 3.11. Filme de Ni/Al F07V1 com $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$ nm depositado sob Si observado em SEM com ampliação de 150 000 X (a) e filme F07V0.5 com $\Lambda_{Eq.2.1} = 50$ nm com ampliação de 100 000 X (b). ....	35
Figura 3.12. Filme de Ti/Al ( $\Lambda = 47$ nm) depositado sobre fio de NiTi, na zona de topo, observado em SEM com ampliações de 50 000 X (a) e 100 000 X (b). ....	37
Figura 3.13. Difratoogramas de raios X de um filme Ni/Al e do substrato de NiTi. No difratograma do filme, os picos relativos ao fio de NiTi são identificados com a letra S. ....	38
Figura 3.14. Pontos de ignição num filme de Ni/Al com $100 < \Lambda < 200$ nm e $E_t \approx 2,5$ $\mu$ m sobre aço. ....	39
Figura 3.15. Propagação da reação num filme de Ni/Al com $100 < \Lambda < 200$ nm e $E_t \approx 2,5$ $\mu$ m em zona destacada (esquerda) e visualização microscópica da fronteira de reação por MO (direita). ....	40
Figura 3.16. Sequência de ignição num filme fino de Ni/Al com $\Lambda = 30$ nm e $E_t > 3$ $\mu$ m. .	40
Figura 3.17. Ponto de ignição do filme F04V0.5 com $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$ nm em fio de NiTi. ....	41
Figura 3.18. Filme F04V0.5 com $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$ nm após testes de ignição com ampliações de 25 000 X (a) e 50 000 X (b). ....	42
Figura 3.19. Difratoograma de raios X do filme F04V0.5 com $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$ nm antes e depois dos testes de ignição. ....	43

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Dados termodinâmicos de alguns sistemas reativos [7, 16, 18]. .....	7
Tabela 1.2. Síntese de artigos sobre filmes multicamada Ni/Al autopropagáveis. ....	11
Tabela 2.1. Composição química dos fios de NiTi ( <i>Fort Wayne Metals</i> ).....	14
Tabela 2.2. Filmes finos de Ni/Al depositados sobre os vários substratos.....	20
Tabela 3.1. Composição química quantitativa dos filmes de Ni/Al. ....	27
Tabela 3.2. Espessura total e período dos filmes finos de Ni/Al depositados sobre os vários substratos. ....	27
Tabela 3.3. Parâmetros de rugosidade das superfícies analisadas por AFM.....	29
Tabela 3.4. Comparação dos períodos dos filmes finos multicamada.....	36

## SIMBOLOGIA E SIGLAS

### Simbologia

$\Delta H$	Entalpia de reação
$\Lambda$	Período de modulação dos filmes finos multicamada
N	Número de bicamadas
$T_f$	Temperatura de fusão
$E_t$	Espessura total do filme fino
$v_{\text{rotação}}$	Velocidade de rotação do substrato durante a deposição
$t_{\text{deposição}}$	Tempo de deposição
%pd.	Percentagem ponderal
$n$	Número inteiro
$\lambda$	Comprimento de onda da radiação incidente
$d$	Distância entre planos
$\theta$	Ângulo de incidência dos raios X

### Siglas

NiTi	Nitinol
CEMUC	Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra
SMA	<i>Shape Memory Alloy</i> (Liga de memória de forma)
SHS	<i>Self-propagating High Temperature Synthesis</i> (Síntese por reacção autossustentada a elevadas temperaturas)
PVD	<i>Physical Vapour Deposition</i> (Deposição física em fase vapor)

DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varrimento)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
MEMS	<i>Micro-Electro-Mechanical Systems</i> (Sistemas microeletromecânicos)
PTFE	Politetrafluoroetileno
TG	Termogravimetria
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica)
EPMA	<i>Electron Probe Micro-Analysis</i> (Microsonda Eletrônica)
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Varrimento)
SE	<i>Secondary Electrons</i> (Elétrons Secundários)
BSE	<i>Backscattered Electrons</i> (Elétrons retrodifundidos)
XRD	<i>X-ray Diffraction</i> (Difração de raios X)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
cfc	Estrutura cúbica de faces centradas
MO	Microscopia Ótica

## INTRODUÇÃO

A propagação de fissuras em materiais é uma das causas que pode levar à inutilização de dispositivos médicos. Como tal, é necessário o estudo de sistemas capazes de procederem à deteção e reparação de fissuras. Atualmente, vários sistemas autorreparáveis são conhecidos nas diversas classes de materiais. No entanto, no caso particular dos materiais metálicos, a autorreparação é dificultada dadas as suas características. À semelhança dos polímeros e cerâmicos, têm sido aplicadas algumas estratégias de reparação que passam pelo reforço dos materiais com elementos capazes de fechar ou preencher a fissura. Estas estratégias apresentam como desvantagem a necessidade de induzir calor em todo o material metálico para acionar os mecanismos de reparação, o que poderá ser inviável no caso particular dos dispositivos médicos.

Com o intuito de contornar esta desvantagem e ter um sistema capaz de proceder à reparação da fissura sem danificar o dispositivo médico, é proposto incorporar fios de NiTi revestidos com filmes finos multicamada reativos. Estes filmes ao reagir libertam calor de forma muito localizada, pelo que têm sido utilizados em processos de ligação. O presente estudo visa uma nova aplicação dos filmes multicamada reativos. Assim, o objetivo é fazer ignição dos filmes e promover a reação das multicamadas, de modo a (1) bloquear a propagação da fissura através da expansão das multicamadas, e (2) libertar calor suficiente para fundir um material reparador de baixo/médio ponto de fusão, que servirá de fase móvel para preencher a fissura. O material revestido servirá como sistema para a reparação em dispositivos médicos, pois o fio de NiTi será utilizado como sensor para a deteção da fissura.

Dada a inexistência de estudos relativos ao revestimento de fios com filmes multicamada, no presente estudo é necessário averiguar a possibilidade de depositar filmes multicamada na superfície curva de fios de NiTi. Posteriormente, é pretendido promover a reação autossustentada das multicamadas após ignição local.

Filmes finos multicamada Ni/Al foram depositados por pulverização catódica magnetrão sobre fios NiTi com 0,4 e 0,7 mm de diâmetro. Variando a velocidade de rotação dos substratos foram produzidos filmes finos multicamada com diferentes períodos de

modulação. Após deposição, foram preparadas secções transversais das multicamadas para observação detalhada por microscopia eletrónica de varrimento. Os filmes foram ainda analisados por microscopia de força atómica e difração de raios X. Uma vez confirmada a existência de camadas alternadas ricas em Al e Ni, foram efetuados testes de ignição através de um impulso elétrico. Estes testes foram realizados quer em filmes sobre o respetivo substrato, quer em filmes destacados.

Esta dissertação está dividida em três capítulos, sendo que no capítulo I é apresentada uma breve revisão sobre a autorreparação de materiais estruturais, na qual são especificados os vários sistemas de reparação em materiais metálicos. São também referidas algumas considerações sobre as reações exotérmicas autossustentadas, em particular em filmes multicamada Ni/Al. No capítulo II são descritos os materiais e as principais técnicas experimentais utilizadas na produção de filmes finos multicamada do sistema Ni-Al e na avaliação da composição química, morfologia e estrutura dos materiais em estudo. Por último, no capítulo III são apresentados e discutidos os resultados relativos à caracterização dos filmes finos após deposição, seguindo-se os resultados da ignição dos filmes finos multicamada. Por fim são apresentadas as principais conclusões decorrentes do trabalho realizado e proposto trabalho futuro.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Autorreparação em materiais estruturais

Uma das causas que pode levar à substituição ou reparação de dispositivos médicos é a propagação de fissuras, que limita o tempo de utilização dos mesmos e conduz à perda das suas funções. Neste contexto, é fundamental o desenvolvimento de sistemas capazes de proceder à reparação local e específica do dano (fissura), incorporando no material sistemas de autorreparação [1]. Materiais autorreparáveis são materiais com capacidade de recuperar ou reparar, parcial ou totalmente, o dano infligido, sem qualquer intervenção externa. Exemplos de materiais autorreparáveis são os materiais biológicos, tais como o ADN, cuja capacidade de reparação é conhecida, a regeneração de ossos fraturados ou a cicatrização da pele após um corte. Nos materiais de engenharia, para que ocorra reparação é necessária a intervenção do homem [2-3].

Consoante a classe do material, seja metal, cerâmico ou polímero, diferentes estratégias podem ser adotadas para proceder à sua autorreparação (*self-healing*, em inglês). Todavia, em todas elas é aplicado o mesmo princípio básico, o qual assenta na necessidade de existir uma fase móvel, que preenche a fissura e permite a reparação do material (Figura 1.1) [1-2].



**Figura 1.1.** Princípio básico do *self-healing*: a) A carga mecânica induz a fissura; b) Vista detalhada da fissura; c) a fase móvel é induzida; d) a fissura é preenchida pela fase móvel; e) imobilização após reparação [2].

Atualmente, a autorreparação de materiais metálicos está numa fase prematura de desenvolvimento e é mais difícil do que a de outras classes de materiais devido às fortes ligações metálicas, ao tamanho reduzido dos átomos e às baixas taxas de difusão atômica [1-

2]. Segundo a literatura, o *self-healing* em materiais metálicos assenta em três estratégias diferentes: (1) Reforço dos materiais metálicos com fios de um material com memória de forma, que contribuem para fechar a fissura; (2) adição de elementos de liga cuja precipitação junto de fissuras impede a sua propagação; e (3) incorporação de cápsulas preenchidas com um agente de cura, que quebram quando atravessadas pela fissura e libertam material líquido que preenche a fissura [2]. De notar que estas estratégias requerem a utilização de temperatura. Com base na estratégia (1), foi descrita por Manuel et al. [4] uma metodologia de sucesso para reparação de fissuras que consiste na utilização de ligas binárias metálicas reforçadas com fios de Nitinol (NiTi). Por aumento de temperatura é possível fundir parte da liga binária, que preenche a fissura, e induzir a formação de austenite nos fios de NiTi contribuindo para o fecho da fissura por compressão. À semelhança dos polímeros e cerâmicos, e de acordo com a estratégia (3), Martinez-Lucci et al. [1] incorporaram microesferas preenchidas com uma liga de baixo ponto de fusão numa matriz metálica de alto ponto de fusão. Com o avanço da fissura, ocorre a rutura das microesferas e é libertada a liga de baixo ponto de fusão, que por aumento de temperatura funde. Após arrefecimento esta liga solidifica preenchendo e travando a fissura.

O NiTi é a liga de memória de forma (SMA<sup>1</sup>) mais conhecida, com propriedades únicas de efeito de memória de forma (SME<sup>2</sup>), capacidade da liga após deformação recuperar a sua forma original quando aquecida; e de superelasticidade (SE<sup>3</sup>), capacidade da liga deformar significativamente quando aplicada uma carga e recuperar a forma original quando a carga é aliviada. Estas propriedades estão associadas à transformação martensítica reversível, que pode ser induzida por temperatura ou por tensão. A transformação decorre entre a fase martensite, que é a fase de baixa temperatura, na qual o material é dúctil e facilmente deformável, e a fase austenite, também conhecida por fase de alta temperatura [5-6]. Para além das propriedades mencionadas, deve ainda ser salientada a biocompatibilidade das ligas de NiTi, que as torna adequadas para aplicações biomédicas [4].

Uma nova estratégia de autorreparação consiste em utilizar fios de NiTi como sensor na deteção da propagação de fissuras, por meio da transformação martensítica

---

<sup>1</sup> Do inglês – Shape memory alloy

<sup>2</sup> Do inglês – Shape memory effect

<sup>3</sup> Do inglês – Superelasticity



induzida pela tensão gerada na extremidade da fissura. Uma vez detetada a fissura é necessário promover a fusão do material reparador. Para tal é possível recorrer ao calor libertado numa reação altamente exotérmica. Em determinadas condições estas reações podem ser iniciadas localmente e tornar-se autossustentadas.

## 1.2. Reações exotérmicas autossustentadas

O uso de materiais para despoletar reações exotérmicas autossustentadas data do ano de 1898 quando Goldschmidt e Vautin estudaram a reação de redução de óxido de ferro por pós de alumínio, conhecida por reação termite, e a patentearam com vista à sua aplicação em processos de ligação [7]. Mais tarde, no início dos anos 60, foi descoberto por cientistas russos que a formação de boreto de titânio ( $TiB_2$ ) a partir de pós de titânio (Ti) e boro (B) produzia calor suficiente para propagar a reação ao longo do pó compacto, produzindo uma chama branca [8]. Esta descoberta conduziu a inúmeras investigações das quais resultou o processo conhecido por SHS<sup>4</sup> (síntese por combustão autossustentada a elevadas temperaturas) e o desenvolvimento de diversos sistemas exotérmicos, que combinam elementos leves, tais como boro, carbono, alumínio ou silício, com metais de transição, como níquel, ferro, titânio ou zircónio. Apenas no final da década de 80, foram observadas as primeiras reações autossustentadas (ou autopropagadas) em filmes finos multicamada de ródio/silício depositados por pulverização catódica [9]. Desde então, as reações de filmes multicamada de diferentes sistemas exotérmicos e com diversas composições químicas têm sido amplamente estudadas [7, 10]. Estes filmes consistem em camadas alternadas de espessura nano ou submicrométrica de materiais que reagem entre si exotermicamente. Nos sistemas multicamada é promovido um contacto íntimo entre os reagentes o que facilita a autopropagação nestes sistemas relativamente aos materiais sob a forma de pó.

### 1.2.1. Multicamadas reativas

Geralmente, as multicamadas reativas são produzidas sob a forma de filmes finos utilizando técnicas de deposição em fase vapor (PVD<sup>5</sup>), particularmente a pulverização catódica (*sputtering*, em inglês) ou a evaporação. Ocasionalmente, podem também ser

---

<sup>4</sup> Do inglês - Self-propagating High temperature Synthesis

<sup>5</sup> Do inglês – Physical Vapour Deposited

produzidas por processos mecânicos, como a laminagem. Apesar de mais dispendiosa, a pulverização catódica é o método de fabrico preferencial pois permite ter melhor controlo da espessura das camadas individuais, uma vez que estas têm uma taxa de crescimento constante [7, 10-11].

Os filmes multicamada de sistemas exotérmicos cuja reação se pode tornar autossustentada apresentam elevado potencial como fontes de calor localizadas, sendo utilizados na ligação de materiais avançados, onde o calor libertado na reação exotérmica é utilizado quer para fundir ligas de brasagem, quer para assistir o processo de ligação por difusão. A libertação localizada de calor durante a reação permite unir materiais com coeficientes de expansão térmica substancialmente diferentes, como por exemplo unir metais com cerâmicos [7, 11-14].

As multicamadas metálicas reativas são sistemas nanoestruturados constituídos por finas camadas de dois ou mais metais distintos alternados entre si, designados por reagentes *A* e *B*. Após ignição local por um pequeno pulso de energia tal como uma descarga elétrica, um impulso mecânico ou um impulso laser, os reagentes passam do estado metastável, com excesso de energia, para um estado mais estável, e reagem exotermicamente. Se as camadas forem suficientemente finas e se ocorrer uma rápida difusão atômica, o calor gerado pode ser suficiente para promover a reação nas zonas adjacentes e tornar a reação autossustentada ao longo de toda a multicamada, ocorrendo o fenómeno designado por SHS, tal como ilustrado na Figura 1.2 [7, 15-17].

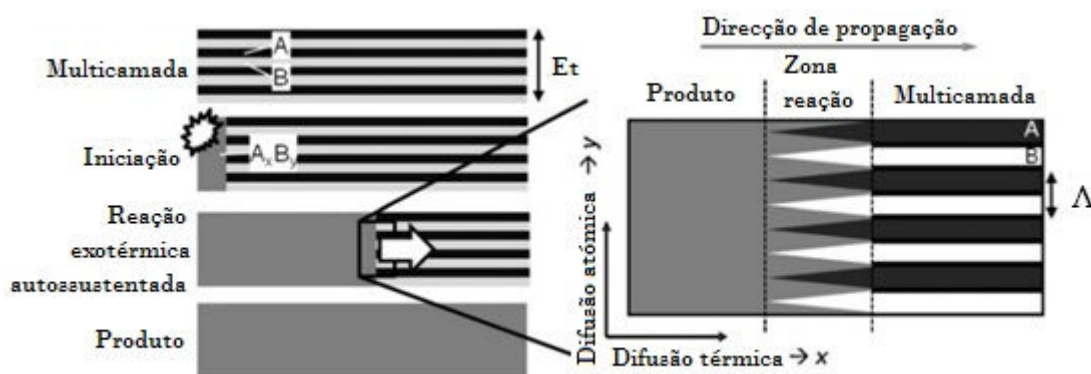


Figura 1.2. Esquema da reação autossustentada em filmes multicamada (adaptado de [16]).

Durante a reação ocorre difusão atômica na direção normal às multicamadas, na qual as ligações A-A e B-B dão lugar às novas ligações A-B, formando o produto  $A_xB_y$  (Equação 1.1). A entalpia da reação ( $\Delta H$ ) resulta da libertação de calor na direção perpendicular às multicamadas. Para a maioria dos sistemas metálicos, uma proporção estequiométrica 1A:1B dos reagentes permite maximizar a entalpia de reação [7, 13, 18].



Consoante o valor de  $\Delta H$ , as multicamadas autopropagáveis podem ser consideradas de baixa, média ou alta energia, uma vez que quanto maior o valor absoluto de  $\Delta H$  mais exotérmica é a reação. De notar que para que ocorra autopropagação numa multicamada é necessário garantir uma entalpia superior a  $-30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , e quanto maior o  $\Delta H$  mais facilitada é a ignição [7, 16, 18]. Os sistemas de baixa energia possuem  $\Delta H$  inferior a  $-40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , os de média possuem  $\Delta H$  entre  $-40$  e  $-80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e os de alta energia possuem  $\Delta H$  superior a  $-80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (Tabela 1.1).

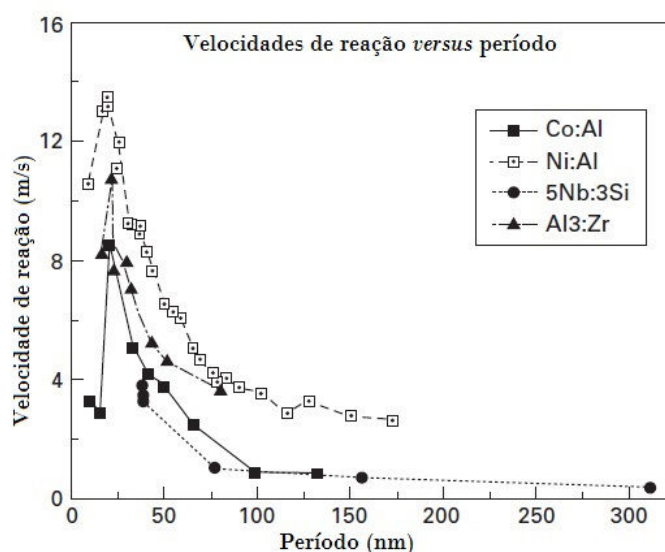
**Tabela 1.1.** Dados termodinâmicos de alguns sistemas reativos [7, 16, 18].

Classificação dos Sistemas	Reagentes e produtos	Entalpia de reação - $\Delta H$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	Temperatura de reação adiabática ( $^{\circ}\text{C}$ )
Baixa energia	$\text{Ni} + \text{Ti} \rightarrow \text{NiTi}$	- 34	1700
	$\text{Ti} + \text{Al} \rightarrow \text{TiAl}$	- 36	1227
Média energia	$\text{Ni} + \text{Al} \rightarrow \text{NiAl}$	- 59	1639
	$\text{Co} + \text{Al} \rightarrow \text{CoAl}$	- 60	1912
Alta energia	$\text{Pd} + \text{Al} \rightarrow \text{PdAl}$	- 92	2380
	$\text{Ti} + \text{C} \rightarrow \text{TiC}$	- 93	3067
	$\text{Pt} + \text{Al} \rightarrow \text{PtAl}$	-100	2800
	$\text{Ti} + 2\text{B} \rightarrow \text{TiB}_2$	- 108	2920

A espessura de uma bicamada é designada por período de modulação ( $\Lambda$ ) e é muito utilizada para caracterizar os filmes multicamada. Para um determinado sistema, a relação de espessuras das camadas determina a estequiometria química do filme. As camadas podem ter espessuras desde alguns nanómetros (nm) até dezenas ou mesmo centenas de nm,

enquanto a espessura total do filme pode variar das centenas de nm até às centenas de micrómetro ( $\mu\text{m}$ ) [7].

A temperatura de reação dos filmes multicamada é um parâmetro variável uma vez que depende da composição química do filme, da espessura, do período da multicamada, da taxa de aquecimento, da entalpia de reação e da quantidade de perda de calor. Em aquecimentos lentos, este parâmetro pode ser determinado por ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC<sup>6</sup>). À taxa de aquecimento de  $40\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a reação em filmes finos de Ni/3Al é iniciada a temperaturas da ordem de  $200\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ , e em filmes de Ti/Al é iniciada a temperaturas mais elevadas [15, 19]. Nos filmes finos multicamada de período nanométrico, como as distâncias de difusão são pequenas, podem ser atingidas velocidades de propagação da ordem de  $100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  e temperaturas superiores a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ , podendo nalguns sistemas aproximar-se de  $3000\text{ }^\circ\text{C}$  [7, 10, 20]. A velocidade de propagação depende de vários fatores, tais como o período, o número de bicamadas (N) que compõem o filme e o tipo de substrato. Acima de um valor crítico, quanto maior for o período das bicamadas menor será a velocidade de propagação, devido ao aumento da distância de difusão dos elementos, quer nos sistemas de alta, média ou baixa energia [7, 10, 15-16, 18]. É de salientar que dos sistemas de média energia (Figura 1.3), o sistema Ni/Al é aquele que apresenta maiores velocidades de propagação.



**Figura 1.3.** Relação entre a velocidade de propagação e o período das bicamadas em sistemas média energia [7].

<sup>6</sup> Do inglês – Differential Scanning Calorimetry

Quanto ao número de bicamadas, Braeuer et al. [16] concluíram que quanto maior o número de bicamadas que compõe um filme maior será a velocidade de reação, devido à maior quantidade de calor gerada. Além disso, em filmes Ti/Si (média energia) com um número de bicamadas inferior a 30, não é possível haver autopropagação, devido à dissipação de calor ser mais elevada do que a geração [16]. Quanto ao substrato, os mesmos autores afirmam que a presença de uma camada de material isolante entre o substrato e o filme conduz a velocidades de reação superiores, uma vez que a dissipação de calor para o substrato é diminuída, demonstrando que o tipo e volume do substrato influenciam a propagação da reação. Nalguns sistemas menos exotérmicos a presença do substrato é suficiente para impedir a propagação da reação [16].

Durante a deposição dos filmes multicamada por técnicas PVD, devido à energia que os adátomos possuem quando são depositados e à temperatura do substrato pode ocorrer difusão nas interfaces, conhecida por *intermixing*, e em algumas situações pode haver reação. No caso da temperatura, as primeiras camadas a serem depositadas terão mais tempo para ocorrer *intermixing* o que levará a uma variação decrescente do grau de *intermixing* a partir das camadas mais próximas do substrato. Este problema é evitado se os filmes forem depositados sobre substratos arrefecidos [7]. O *intermixing* é particularmente importante para multicamadas de período reduzido, pois neste caso as interfaces correspondem a uma porção significativa dos filmes, o que se traduz por uma maior perda de calor sendo por isso a entalpia de reação ( $\Delta H$ ) menor [7, 10, 13, 19, 21].

### 1.2.2. Sistema Ni-Al

O diagrama de equilíbrio do sistema binário Al-Ni (Figura 1.4) apresenta cinco compostos intermetálicos ( $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}_5$ , NiAl,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ). Dos compostos citados, o NiAl e o  $\text{Ni}_3\text{Al}$  são os melhores candidatos para aplicações estruturais em que é requerida elevada temperatura [22-24].

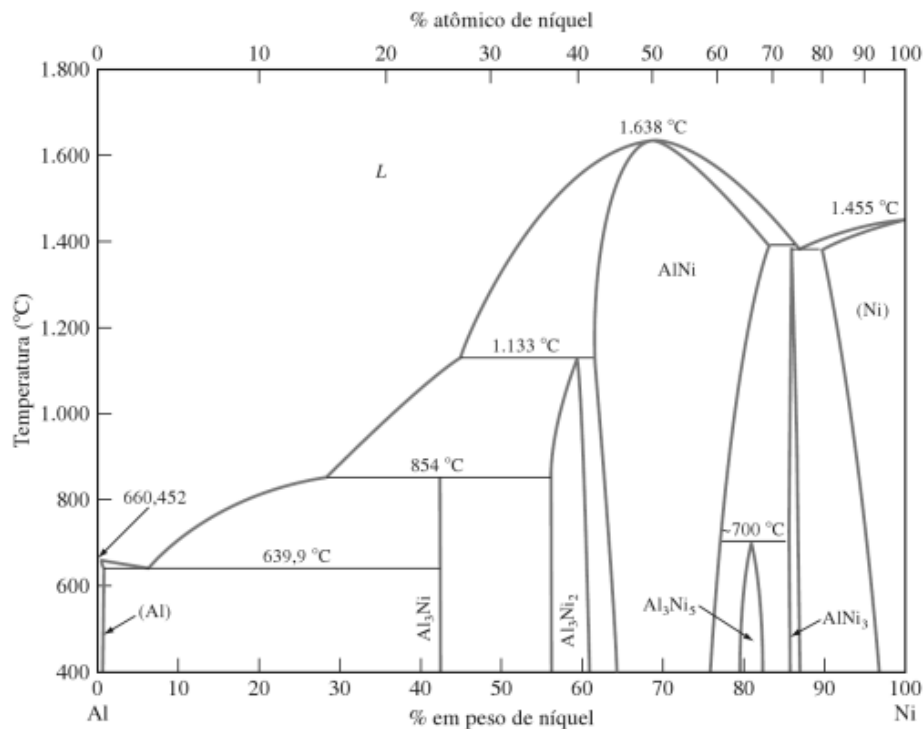
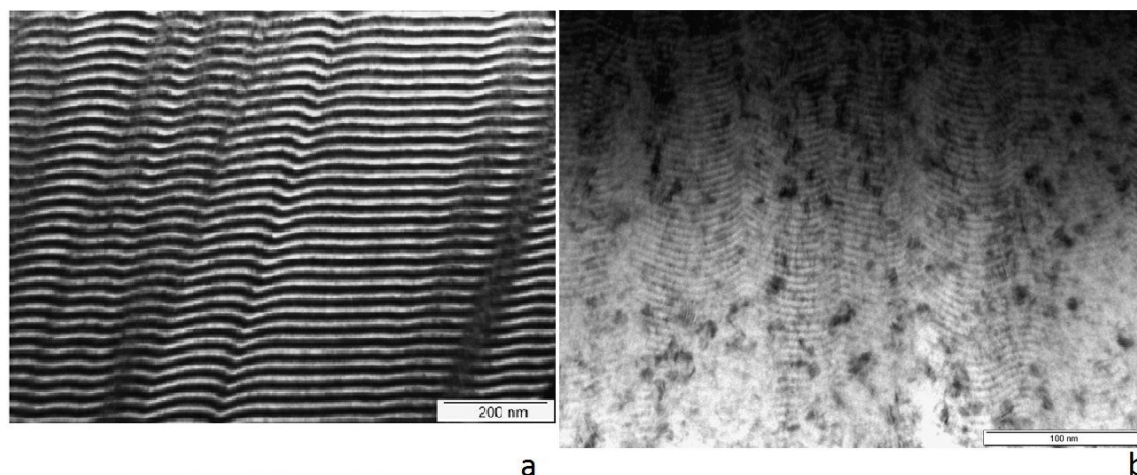


Figura 1.4. Diagrama de equilíbrio do sistema binário Al-Ni [25].

O sistema Ni-Al é um dos sistemas reativos mais estudado uma vez que apresenta um bom compromisso entre entalpia de reação (média energia), custo e disponibilidade dos materiais. Nas multicamadas reativas com proporções estequiométricas de 1Al:1Ni, é observado que o produto dominante da reação é o composto B2-NiAl (estrutura cúbica simples). Alguns autores referem ainda que a primeira fase formada é NiAl<sub>3</sub> [13, 24, 26-27]. De notar que o composto intermetálico NiAl possui um conjunto de propriedades que o tornam atrativo, nomeadamente [14, 16, 21, 26-27]:

- Elevado ponto de fusão ( $T_f = 1638 \text{ }^\circ\text{C}$ );
- Baixa densidade ( $5500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ );
- Elevada estabilidade química;
- Boa resistência à corrosão;
- Elevada condutividade elétrica e térmica.

Os filmes multicamada Ni/Al são produzidos sobretudo por pulverização catódica ou evaporação. Geralmente, estes filmes apresentam um crescimento colunar típico dos filmes produzidos por pulverização catódica, com as camadas bem definidas entre si, mesmo para períodos reduzidos, tal como ilustrado na Figura 1.5 [19].



**Figura 1.5.** Micrografias TEM<sup>7</sup> da secção transversal de filmes finos multicamada Ni/Al com períodos de 30 nm (a) e de 5 nm (b). As camadas mais claras são ricas em Al e as mais escuras em Ni [19].

A Tabela 1.2. compila de forma resumida alguns estudos de diferentes autores sobre multicamadas Ni/Al, em que conseguiram com sucesso fazer ignição e propagação da reação dos filmes multicamada.

**Tabela 1.2.** Síntese de artigos sobre filmes multicamada Ni/Al autopropagáveis.

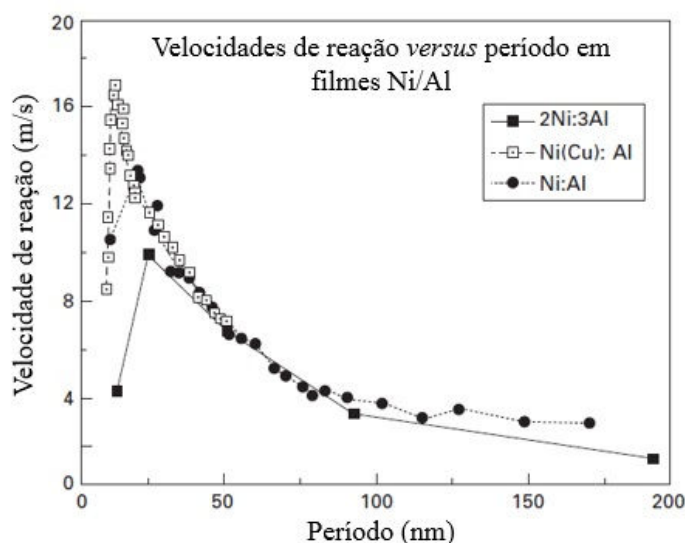
1º Autor	Características dos filmes Ni/Al	Ignição	Objetivo /Aplicação
R. Knepper [10]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Lambda = 10 - 200</math> nm</li> <li>• <math>E_t = 5 - 36</math> <math>\mu</math>m</li> </ul>	Ignição por descarga elétrica (30 V). Filme entre lamelas de vidro.	Estudar a velocidade de propagação.
T. Namazu [13]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Lambda = 20, 50, 100</math> nm</li> <li>• <math>E_t = 5, 10, 20</math> <math>\mu</math>m</li> </ul>	Nos filmes de 10 $\mu$ m com $\Lambda=100$ nm por descarga elétrica de 500 mA.	Ligação de MEMS <sup>8</sup> (fusão liga Au/Sn).
J. Wang [21]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Lambda = 25 - 90</math> nm</li> <li>• <math>E_t = 16 - 180</math> <math>\mu</math>m</li> </ul>	Nos filmes de 20 - 180 $\mu$ m com ignição mecânica ( $P = 100$ MPa).	Ligação de Aço inoxidável ou Al por fusão da liga de brasagem Au/Sn.
I.E. Gunduz [28]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Lambda = 43</math> nm</li> <li>• <math>E_t = 30</math> <math>\mu</math>m</li> </ul>	Ignição por descarga elétrica.	Estudar a velocidade de propagação.
A. Duckham [29]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Lambda = 25 - 80</math> nm</li> <li>• <math>E_t = 50 - 160</math> <math>\mu</math>m</li> </ul>	Ignição por descarga elétrica.	Ligação de ligas de titânio por fusão de liga de brasagem à base de prata
A.J. Swiston [30]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\Lambda = 40 - 69</math> nm</li> <li>• <math>E_t = 87 - 274</math> <math>\mu</math>m</li> </ul>	Ignição por descarga elétrica (30 V)	Ligação de vidro metálico

<sup>7</sup> Do inglês – Transmission Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de transmissão)

<sup>8</sup> Do inglês – Micro-Electro-Mechanical Systems

Como o níquel é um elemento magnético, na deposição de filmes finos de Ni/Al, vários autores utilizam um alvo de níquel com uma pequena percentagem de vanádio na sua composição, de modo a tornar o alvo não magnético e conseguir deposições mais estáveis [10, 31]. Para obter filmes finos multicamada com uma razão equiatômica (1Al:1Ni), as camadas alternadas de Al e Ni devem ter uma relação de espessuras à volta de 3:2 [10, 31].

Relativamente à velocidade de propagação da reação, no caso particular do sistema Ni-Al, as velocidades máximas sofrem ligeiras variações consoante o composto formado, como observado na Figura 1.6. Por sua vez, o composto formado depende da estequiometria do filme e do período da multicamada. Ainda assim, as velocidades máximas são sempre observadas para  $\Lambda \approx 25-30$  nm, sugerindo que será mais provável haver ignição nos sistemas Ni/Al com períodos nesse intervalo. A diminuição da velocidade para períodos inferiores está associada ao *intermixing*, e conseqüente perda de energia [7, 10, 31].



**Figura 1.6.** Relação entre a velocidade de propagação e o período das bicamadas nos sistemas Ni/Al [7].

Apesar dos inúmeros estudos, não existe na literatura nenhum trabalho sobre a deposição de filmes Ni/Al utilizando fios/arames como substrato. Com efeito, são escassos os estudos relativos ao revestimento de fios e os trabalhos encontrados dizem respeito a revestimentos monolíticos [32-34], não se encontrando qualquer referência ao revestimento de fios com multicamadas.



Na autorreparação de fissuras utilizando o calor libertado por filmes multicamada autopropagáveis, para além das características dos filmes necessárias à sua ignição e reação, outros parâmetros devem ser tidos em conta. Após ignição, o calor gerado pela propagação da reação das multicamadas deverá ser suficiente para fundir uma liga de baixo ponto de fusão, que servirá de material reparador. De modo semelhante, Wang et al. [21] utilizaram filmes de Ni/Al para fazer ligação de metais através da fusão de uma liga de AuSn e demonstraram que a fusão da liga depende da espessura do filme multicamada (10 a 180  $\mu\text{m}$ ), pois quanto maior a espessura total do filme, maior será o calor libertado e, conseqüentemente, maior será a quantidade de liga fundida. Por outro lado, deverá haver uma boa molhabilidade entre a liga e os materiais estruturais a serem unidos. Adicionalmente, Namazu et al. [13] também demonstraram que para além da maior espessura total do filme, quanto maior for o período da multicamada, maior será a temperatura máxima atingida durante a reação.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

A técnica de pulverização catódica foi utilizada para revestir diversos materiais, designados por substratos, com filmes finos multicamada de Ni/Al. Para o efeito foram utilizados alvos de Ni e Al.

#### 2.1.1. Substratos

Foram utilizados os seguintes substratos:

- i. Fios de NiTi fornecidos pela *Fort Wayne Metals*, com diâmetros de 0,4 e 0,7 mm (Figura 2.1), com a composição química indicada na tabela 2.1;
- ii. Chapas de aço 316L com dimensões aproximadas de 10 x 10 mm;
- iii. Chapas de silício (Si), utilizadas em todas as deposições para medição da espessura dos filmes.



**Figura 2.1.** Fios de NiTi de diâmetros 0,4 mm (a) e 0,7 mm (b) utilizados como substrato.

**Tabela 2.1.** Composição química dos fios de NiTi (*Fort Wayne Metals*)

Composição química (% ponderal)	
Carbono	0,03
Níquel	56,15
Oxigénio	0,026
Titânio	43,84
Outros	<0,3301

### **2.1.1.1. Preparação dos substratos**

A preparação dos fios de NiTi foi iniciada por desbaste com lixa de carboneto de silício (SiC) com granulometria de 4000 mesh. Após desbaste foi realizado o polimento fino, no qual foram usados panos magnéticos de polimento, lubrificados e com suspensões de diamante de granulometrias de 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Este procedimento foi adotado para remover a camada superficial de óxido dos fios e garantir uma melhor adesão dos filmes multicamada aos fios. As chapas de aço e de silício já se encontravam polidas de um dos lados. Todos os substratos foram limpos em ultrassons, em banhos de acetona e álcool, com durações aproximadas de 5 minutos, e finalmente secos sob um fluxo contínuo de ar quente. Nos substratos de silício foi colocada uma gota de nitreto de boro, para posteriormente avaliar a espessura dos filmes finos por perfilometria.

### **2.1.1.2. Isolamento do fio de NiTi**

Para ser utilizado como sensor na detecção de fissuras, e para verificar se a existência de uma material isolante melhorava a ignição das multicamadas, alguns fios de NiTi foram isolados eletricamente com PTFE (Politetrafluoroetileno) recorrendo à técnica de pulverização catódica r.f. magnetrão num equipamento da marca Edwards. Os filmes finos de PTFE foram depositados em atmosfera de argon puro, à pressão de 1,3 Pa, com uma potência de 250 W, durante 35 min de cada lado transversal do fio.

O fio revestido com PTFE foi submetido a um ensaio de termogravimetria (TG) de forma a identificar a temperatura de degradação do polímero, para confirmar se durante a deposição das multicamadas o PTFE não se degrada. A TG é uma técnica de análise térmica que mede a variação de massa, traduzida por ganho ou perda de massa, que ocorre no material em função da variação de temperatura ou da variação do tempo com temperatura constante (modo isotérmico). Em polímeros, o modo de análise mais comum é o aquecimento a velocidades da ordem de 5 a 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$  [35]. O ensaio de TG foi realizado desde a temperatura ambiente até 450  $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

### **2.1.2. Alvos**

Na deposição dos filmes finos multicamada sobre os substratos acima mencionados, foram utilizados alvos puros de alumínio (99,99%) e de níquel com 7% em peso de vanádio (99,95%). A introdução de vanádio no alvo de Ni visa torná-lo não

magnético e deste modo facilitar o processo de pulverização catódica magnetron. Os alvos de Al e de Ni-7V(%Pd) (150 x 150 x 4 mm) foram fornecidos pela *Goodfellow* e *Testbourne*, respetivamente.

## 2.2. Produção dos filmes finos multicamada

Os filmes finos multicamada de Ni/Al foram depositados nos vários substratos por pulverização catódica d.c. magnetron. Nesta técnica, átomos ou partículas são ejetados dos alvos, quando estes são sujeitos a um bombardeamento por partículas que possuem energia suficiente para vencer a sua energia de ligação, e são depois depositados nos substratos. A deposição é realizada numa câmara de vácuo na qual está presente um gás inerte a baixas pressões, geralmente argon (Ar). Por aplicação de um campo elétrico os átomos de Ar são ionizados, dando origem a iões  $Ar^+$ . Por aplicação de uma diferença de potencial de algumas centenas de volts entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato), os iões de  $Ar^+$  são acelerados e bombardeiam o alvo, produzindo várias partículas, tais como átomos de material que constitui o alvo e que são depositados no substrato, e átomos carregados e eletrões secundários que quando acelerados podem dar origem a novos iões  $Ar^+$ . O conjunto destas partículas constitui o plasma incandescente. De uma maneira geral o processo de pulverização catódica compreende três etapas principais:

1. Criação de uma fase gasosa por arranque de átomos ou agregados de átomos do material dos alvos;
2. Transporte interelétrodos das espécies ejetadas através da aplicação de uma descarga elétrica no cátodo e ânodo;
3. Deposição e crescimento do filme no substrato.

Na pulverização catódica em modo magnetron são colocados ímãs na parte posterior dos alvos (cátodos). Os campos magnéticos criados auxiliam o processo de ionização do argon e conseqüentemente o processo de remoção dos átomos dos alvos. Os campos magnéticos criam trajetórias preferenciais para os eletrões, confinando o plasma junto dos alvos, o que torna mais eficaz o processo.

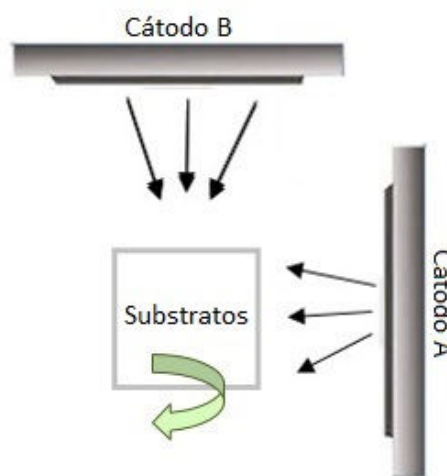
No caso particular dos filmes multicamada, são utilizados dois alvos distintos (cátodo A e B) e o filme é formado pela acumulação dos átomos arrancados sobre os substratos fixados num porta-substratos em rotação (Figura 2.2). Os substratos são expostos

alternadamente em frente a cada um dos alvos. O número de bicamadas é equivalente ao número de rotações do porta-substratos, e a espessura de cada camada é determinada pelo tempo de exposição ao plasma de cada alvo (velocidade de rotação), potência aplicada e distância alvo-substrato [15, 36].

O período da multicamada,  $\Lambda$ , que corresponde à espessura de uma bicamada, pode ser variado em função da velocidade de rotação dos substratos durante a deposição e é calculado através da equação 2.1.

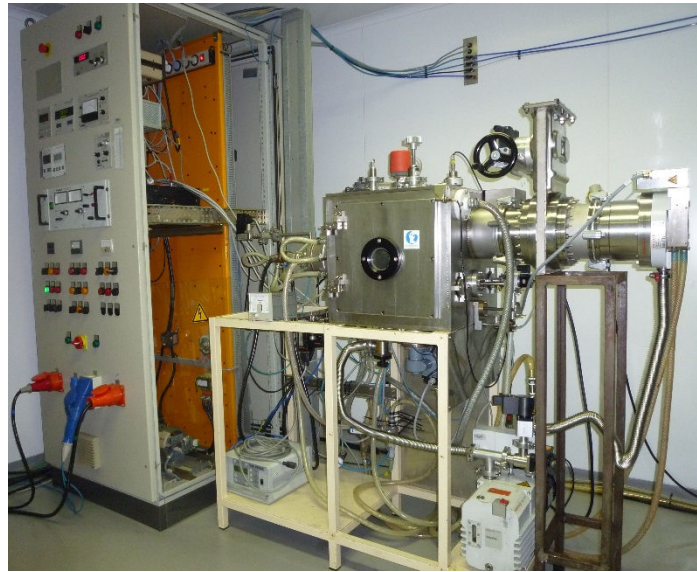
$$\Lambda = \frac{E_{total}}{t_{deposição} \times v_{rotação}} [nm] \quad (2.1)$$

onde  $E_{total}$  representa a espessura total do filme,  $t_{deposição}$  é o tempo de deposição total do filme multicamada e  $v_{rotação}$  é a velocidade de rotação dos substratos.



**Figura 2.2.** Esquema ilustrativo da preparação de filmes multicamada por pulverização catódica.

Os filmes finos multicamada Ni/Al foram produzidos no protótipo semi-industrial da empresa alemã *Hartec* (Figura 2.3), que é constituído por um sistema de vácuo, uma câmara de deposição, um canhão de iões, sensores de monitorização do processo e fontes de potência. O vácuo é conseguido em duas fases através da utilização das bombas primária e secundária. O arrefecimento dos alvos durante a deposição é possível através da circulação de água entre cada alvo e o respetivo magnetron.



**Figura 2.3.** Equipamento de pulverização catódica d.c. magnetrão.

Como as multicamadas de Ni/Al reagem a temperaturas relativamente baixas, foi desenvolvido um suporte maciço de cobre (Figura 2.4), com uma geometria apropriada para manter o fio de NiTi na vertical. Este porta-substratos permite escoar o calor durante a deposição dos filmes finos, evitando o aquecimento excessivo dos substratos e reduzindo assim as condições térmicas que pudessem favorecer o *intermixing* durante a deposição. Os fios de NiTi foram colocados no orifício superior do suporte e fixados por aperto lateral com parafusos, e os restantes substratos foram colados nas laterais do suporte com cola de prata coloidal.



**Figura 2.4.** Suporte para os fios de NiTi (1:1).

Os alvos de Ni-7V(%pd) e Al foram montados no cátodo A e B, respectivamente, fazendo entre si um ângulo de 90°. O suporte de cobre com os substratos foi colocado num pino giratório e os cátodos foram ajustados de modo a manter distâncias alvo-substrato de 70 e 75 mm para os alvos Ni e Al, respectivamente. De um modo geral, o procedimento de deposição consistiu nas seguintes etapas:

- i. Colocar a câmara sob vácuo até atingir uma pressão de aproximadamente  $5 \times 10^{-4}$  Pa;
- ii. Introduzir um fluxo contínuo de árgon ( $P = 1-1,5 \times 10^{-1}$  Pa);
- iii. Realizar uma limpeza dos substratos com auxílio do canhão de iões, de modo a melhorar a adesão dos filmes aos substratos. Esta limpeza consistiu num aquecimento por bombardeamento eletrónico, seguido de uma decapagem por ação de iões de árgon ( $\text{Ar}^+$ );
- iv. Deposição das multicamadas de Ni/Al, através da aplicação de potência nos alvos de Al e Ni-7V(%pd.) ( $P \approx 2 \times 10^{-1}$  Pa);
- v. Arrefecimento no interior da câmara.

De modo a formar o composto intermetálico NiAl após reação, a composição química global dos filmes multicamada deve ser equiatômica (1Al:1Ni). Para tal, a razão de espessuras Al:Ni deve ser de 3:2 (ver Apêndice A). Assim, e uma vez que o alvo de Ni contém vanádio, foram efetuadas deposições teste para avaliação da espessura e da composição química. Para além dos filmes finos multicamada, as deposições teste incluíram filmes monolíticos de Ni e de Al. Nestas deposições foram utilizados substratos de silício e aço inoxidável.

Após as deposições teste, filmes finos de Ni/Al foram depositados nos fios de NiTi, aplicando potências de 600 W no alvo de Ni-V (150 x 150 mm) e de 950 W no alvo de Al (150 x 150 mm). A variação da velocidade de rotação e do tempo de deposição permitiram a deposição de filmes finos com períodos ( $\Lambda$ ) entre 5 e 50 nm, e espessura total da ordem de 2,6 - 3,7  $\mu\text{m}$ . Em todas as deposições a primeira camada foi de Al, de modo a garantir uma melhor adesão ao substrato, e a última camada foi de Ni.

A Tabela 2.2 apresenta de forma sucinta os filmes finos multicamada depositados sobre os vários substratos. Foi adotada uma nomenclatura que permite facilmente identificar o fio e o filme fino, na qual F se refere ao fio de NiTi seguido do

respetivo diâmetro (0,4 ou 0,7 mm), e V indica a velocidade de rotação dos substratos selecionada durante a deposição. No caso do fio isolado a nomenclatura termina com a sigla do material isolante PTFE.

**Tabela 2.2.** Filmes finos de Ni/Al depositados sobre os vários substratos.

Filmes Ni/Al	Substratos	$v_{\text{rotação}}$ (rpm)	$t_{\text{deposição}}$ (min)
F07V1	↳ Fio NiTi não isolado com D = 0,7 mm; ↳ Si;	4	26
F07V0.5	↳ Fio NiTi não isolado com D = 0,7 mm; ↳ Si;	2	26
F04V1	↳ Fio NiTi não isolado com D = 0,4 mm; ↳ Si.	4	26
F04V4	↳ Fio NiTi não isolado com D = 0,4 mm; ↳ Si.	18	26
F04V0.5	↳ Fio NiTi não isolado com D = 0,4 mm; ↳ Si.	2	39
F07V1PTFE	↳ Fio NiTi isolado com D = 0,7 mm; ↳ Si.	4	26

Para efeitos comparativos, foram depositados sobre o fio NiTi com 0,4 mm de diâmetro filmes multicamada Ti/Al com dois períodos distintos. O sistema Ti-Al é menos exotérmico que o Ni-Al e as temperaturas para as quais ocorre reação são superiores. No caso dos filmes Ti/Al a composição química equiatômica corresponde a espessuras idênticas das camadas de Ti e Al (ver Apêndice A).

### 2.3. Caracterização dos filmes finos

Após deposição os filmes finos monolíticos e Ni/Al multicamada foram caracterizados recorrendo às técnicas compiladas na Figura 2.5.

Espeçura	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Perfilometria</li> <li>•Perthen S4P</li> </ul>
Topografia superficial	<ul style="list-style-type: none"> <li>•AFM</li> <li>•Veeco - diInnova</li> </ul>
Composição química	<ul style="list-style-type: none"> <li>•EPMA</li> <li>•CAMECA - Camebax SX50</li> </ul>
Morfologia das multicamadas	<ul style="list-style-type: none"> <li>•SEM</li> <li>•FEI Quanta - 400FEG ESEM</li> </ul>
Estrutura cristalina	<ul style="list-style-type: none"> <li>•XRD</li> <li>•Philips - X'Pert Pro</li> </ul>

**Figura 2.5.** Técnicas e equipamentos utilizados na caracterização dos filmes finos em estudo.



### 2.3.1. Espessura

A espessura total dos filmes ( $E_t$ ) foi avaliada por perfilometria após remoção da gota de nitreto de boro dos substratos de Si. Foi utilizado o rugosímetro *Perthen S4P*, que dispõe de uma cabeça laser que percorre a superfície do filme por um comprimento previamente estabelecido e regista as variações de altura a cada instante. A medição da espessura do filme é possível medindo a dimensão do degrau criado pela remoção da gota.

### 2.3.2. Microscopia de força atômica

A análise topográfica da superfície dos filmes finos de Ni/Al compreendeu a determinação dos parâmetros de rugosidade através da técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM<sup>9</sup>). Esta técnica consiste em medir as deflexões de um braço em balanço, também designado por *cantilever*, causadas pelas interações de forças de atração ou repulsão entre a ponta do *cantilever* e os átomos da superfície do material, tais como forças de Van der Waals. A deflexão é medida através da direção angular de um feixe de laser emitido por um fotodiodo. A informação da variação do laser é convertida por um sistema piezoelétrico em valores de voltagem, proporcionais à deflexão, que são utilizados para produzir uma imagem topográfica com resolução que pode chegar à escala atômica. O varrimento da superfície pode ser efetuado em modo de contacto direto, sem contacto, ou em contacto intermitente (modo *tapping*) com a superfície [37].

Na análise dos filmes finos foi utilizado o equipamento da marca *Veeco*, modelo diInnova, com uma ponta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , da marca *Bruker*, modelo RTESPA-CP, em modo de contacto intermitente, com frequência de ressonância,  $f_0$ , de 291-326 kHz, e constante de força,  $k$ , da ordem de 20-80  $\text{n.m}^{-1}$ . O tratamento de imagens e a obtenção dos valores da rugosidade média,  $S_a$ , e da rugosidade quadrática média,  $S_{ms}$ , foram efetuados no programa “WSxM”.

### 2.3.3. Microsonda eletrónica

A técnica de microsonda eletrónica (EPMA<sup>10</sup>) permite determinar a composição química qualitativa e quantitativa dos filmes finos, uma vez que esta técnica

---

<sup>9</sup> AFM – Do inglês, Atomic Force Microscopy

<sup>10</sup> EPMA – Do inglês, Electron Probe Micro-Analysis

analisa volumes micrométricos com elevada precisão. O seu princípio de funcionamento consiste na emissão de raios X característicos de cada elemento, após a incidência nos filmes de um feixe de eletrões acelerado e colimado por um conjunto ótico-magnético. A análise qualitativa envolve a determinação das posições dos picos existentes no espectro de raios X, ao passo que a análise quantitativa consiste na determinação das concentrações dos elementos presentes com base na intensidade dos picos de cada elemento e comparação com amostras padrão de composição química conhecida. Apenas é possível identificar elementos com número atómico superior a 3, e por isso o hidrogénio e o hélio não são detetados [38].

Os filmes finos foram analisados no equipamento *CAMECA*, modelo Camebax SX50, que possui um sistema de aquisição de imagem ótica e eletrónica, e está equipado com dois espectrómetros por dispersão angular de comprimento de onda, cada um com 4 cristais, permitindo detetar gamas específicas de comprimentos de onda. Nas análises foi utilizada uma tensão de aceleração de 15 kV e correntes de feixe na ordem de 40 mA.

#### **2.3.4. Microscopia eletrónica de varrimento**

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM<sup>11</sup>) permite observar a morfologia de um material, com elevada resolução e aparência tridimensional. No caso particular dos filmes multicamada, a observação da secção transversal dos filmes finos permite visualizar distintamente as camadas. A análise é realizada em vácuo e consiste na incidência de um feixe de eletrões na amostra, que são gerados pelo cátodo e acelerados através da passagem por um campo elétrico. A interação entre o feixe de eletrões e a superfície do material gera diversos tipos de eletrões que são depois captados por um detetor, que posteriormente converte o sinal em imagem. Dos vários eletrões gerados, os eletrões secundários (SE<sup>12</sup>) fornecem informação sobre a morfologia e os eletrões retrodifundidos (BSE<sup>13</sup>) fornecem uma imagem de contraste como consequência das diferenças de composição química do material [39].

A observação da secção transversal dos filmes finos multicamada foi efetuada num microscópio de alta resolução com canhão de emissão de campo ou cátodo frio da marca *FEI*, modelo Quanta 400FEG ESEM, e foi utilizada uma tensão de aceleração do feixe

---

<sup>11</sup> SEM – Do inglês, Scanning Eletron Microscopy

<sup>12</sup> Do inglês, Secondary Electrons

<sup>13</sup> Do inglês, BackScattered Electrons

eletrónico de 15 kV. Para tal, os fios revestidos foram montados e fixados na vertical em resina não condutora. Seguidamente foram cortados na serra elétrica, e desbastados com lixas de SiC com granulometrias variáveis de 800 a 2400 mesh, e polidas em panos magnéticos com suspensões de diamante de granulometrias de 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, o conjunto foi revestido com um filme fino de carbono.

### 2.3.5. Difração de raios X

A técnica de difração de raios X (XRD<sup>14</sup>) permite avaliar o grau de ordem estrutural de um material, e fornece informação das fases presentes no mesmo. Durante a análise, um feixe de raios X incide no material e, ao interferir construtivamente com os planos cristalinos do material, é difratado segundo a lei de Bragg (equação 2.2), na qual  $n$  representa um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  é a distância entre planos cristalinos e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X [40].

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Os ensaios de raios X foram realizados no difratómetro *PANalytical X'PertPRO*, com uma tensão de 45 kV e uma corrente de 40 mA de intensidade. Como anticátodo foi utilizado de cobre ( $\lambda K\alpha_1 = 0,1540598$  nm). A gama de varrimento  $2\theta$  foi de 20 a 90°, com passo de 0,026 ° e tempo de aquisição de 1 s por passo. A identificação das fases presentes é efetuada por comparação com fichas ICDD<sup>15</sup> (Anexo A).

## 2.4. Testes de ignição em filmes finos

De modo a averiguar a funcionalidade dos filmes para utilização na aplicação pretendida foram feitos testes de ignição nos filmes finos multicamada de Ni/Al com diferentes períodos, quer em filmes colocados sob diversos substratos, em particular sob fios NiTi, quer em filmes destacados dos substratos. A ignição foi feita através de uma descarga elétrica de 9 V, gerada por dois elétrodos e utilizando uma fonte de alimentação da marca *UniVolt*, modelo DT305DD (Figura 2.6).

<sup>14</sup> XRD – Do inglês, X-ray Diffraction

<sup>15</sup> ICDD – International Centre for Diffraction Data



**Figura 2.6.** Fonte de alimentação para ignição dos filmes finos por aplicação de descarga elétrica.

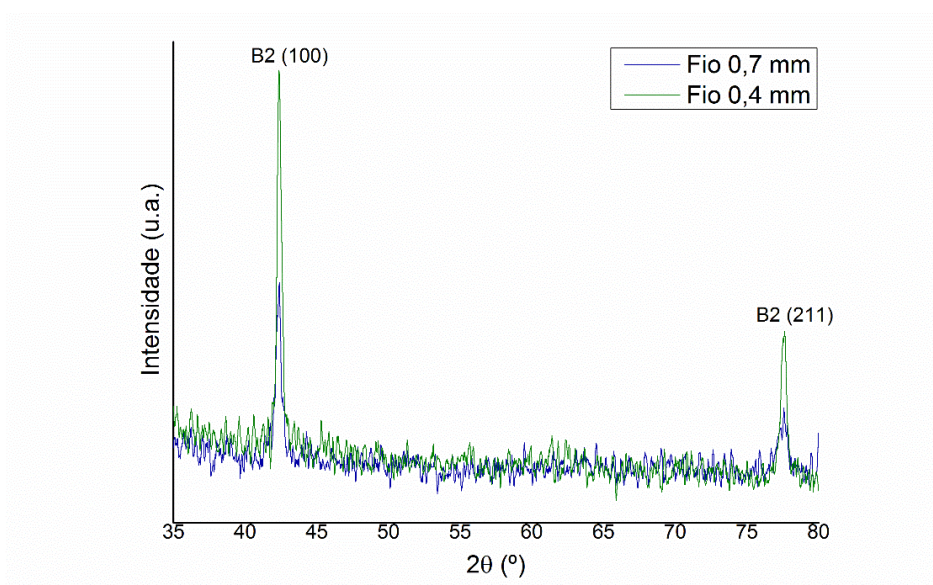
Os filmes de Ni/Al nos quais pareceu haver propagação da reação após ignição local foram observados por microscopia ótica para analisar mudanças na superfície e identificar pontos de ignição. Para confirmar se após ignição local a reação propagou, a secção transversal das multicamadas depositadas sobre fios NiTi foi observada em SEM e foi feita análise de raios X nesses mesmos filmes

### 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 3.1. Caracterização do substrato

A estrutura cristalina dos fios de NiTi não polidos foi avaliada por XRD de modo a confirmar a fase à qual os fios se encontram à temperatura ambiente. As análises de raios X foram feitas na superfície lateral dos fios.

O difratograma dos fios de NiTi (Figura 3.1) apresenta picos bem definidos e de largura estreita, característica de materiais cristalinos. Por comparação com as fichas ICDD de NiTi, presentes no Anexo A, é possível identificar os picos da fase austenite (B2-NiTi), em ambos os fios.



**Figura 3.1.** Difratograma de raios X dos fios de NiTi utilizados como substrato na deposição dos filmes finos multicamada.

Os picos relativos ao fio de diâmetro de 0,4 mm são mais intensos, havendo uma menor largura a meia altura do pico, o que sugere um maior tamanho de grão nesse fio, o que poderá estar relacionado com o processo de fabrico dos fios. Uma vez que a fase B2 NiTi é a fase de alta temperatura [6], quer a temperatura atingida durante as deposições, quer

posteriormente o calor libertado pela reação das multicamadas não deverão induzir nenhuma transformação de fase no fio, particularmente da fase austenite para a fase martensite.

Como referido, alguns fios de NiTi foram isolados eletricamente com um filme fino de PTFE de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$  de espessura. A curva de TG do fio revestido (Figura 3.2) indica que o filme de PTFE é degradado quando exposto a temperaturas superiores a 300  $^{\circ}\text{C}$ , o que implica que na deposição das multicamadas não deverão ser atingidas temperaturas superiores de modo a preservar o PTFE e manter o fio isolado.

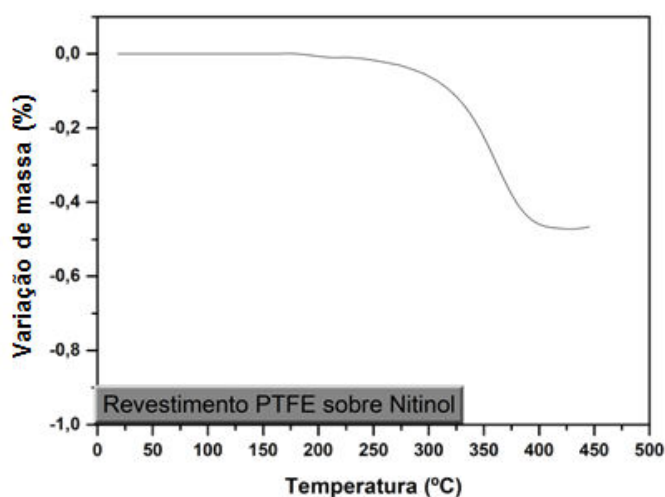


Figura 3.2. Curva de degradação térmica do PTFE do ensaio de TG.

No equipamento utilizado, e com o porta-substratos de cobre, as temperaturas de deposição são da ordem de 100  $^{\circ}\text{C}$ , pelo que o revestimento de PTFE não deverá sofrer qualquer alteração ao depositar sobre ele um filme fino multicamada Ni/Al.

### 3.2. Caracterização dos filmes finos

Após deposição de filmes monolíticos de níquel e alumínio cuja espessura foi avaliada por perfilometria, foram preparados filmes finos multicamada Ni/Al utilizando uma velocidade de rotação dos substratos elevada (23 rpm). Nesta fase inicial foram realizadas deposições teste e os filmes produzidos foram avaliados por EPMA de modo ajustar as condições de deposição para ter filmes com composições químicas globais equiatómicas

(1Al:1Ni). Na Tabela 3.1 são apresentados em percentagens atômicas os resultados da composição química global para cada deposição teste. Os valores apresentados para cada deposição são uma média de quatro análises pontuais. Na primeira deposição o filme era deficitário em Al, pelo que na segunda deposição teste se aumentou a potência aplicada ao alvo de Al e se reduziu ligeiramente a potência aplicada ao alvo de Ni. Este ajuste de potências permitiu obter uma composição química com uma razão atômica próxima de 1:1, tal como pretendido.

Dado que os filmes finos posteriormente depositados sob os fios de NiTi foram depositados com as condições de deposições ajustadas nas deposições teste, não houve necessidade de repetir a análise de EPMA. Os filmes produzidos nas deposições teste apresentavam períodos bastante inferiores aos filmes depositados posteriormente, na ordem dos 3-5 nm, o que significa que o volume analisado se pode considerar homogêneo, pois a espessura das camadas individuais é mínima. No caso dos filmes depositados posteriormente, como os períodos são maiores, o volume analisado não é homogêneo e por isso não é viável fazer a análise por EPMA.

**Tabela 3.1.** Composição química quantitativa dos filmes de Ni/Al.

Elemento	Percentagens atômicas		
	Al	Ni	V
Deposição teste I	39,9 ± 0,2	54,8 ± 0,2	5,2 ± 0,1
Deposição teste II	48,0 ± 0,1	47,4 ± 0,1	4,6 ± 0,1

Após ajustar as condições de deposição, foram depositados filmes Ni/Al com diferentes períodos e espessuras, variando a velocidade de rotação dos substratos e o tempo de deposição, respetivamente (Tabela 3.2).

**Tabela 3.2.** Espessura total e período dos filmes finos de Ni/Al depositados sobre os vários substratos.

Filmes Ni/Al	$E_t$ (μm)	$\Lambda_{Eq.2.1}^*$ (nm)
F07V1	2,7	26
F07V0.5	2,6	50
F04V1	2,6	25
F04V4	2,6	6
F04V0.5	3,7	47
F07V1PTFE	2,7	26

\*Período calculado através da equação 2.1

A técnica de AFM foi utilizada para analisar a topografia superficial e a rugosidade das seguintes superfícies:

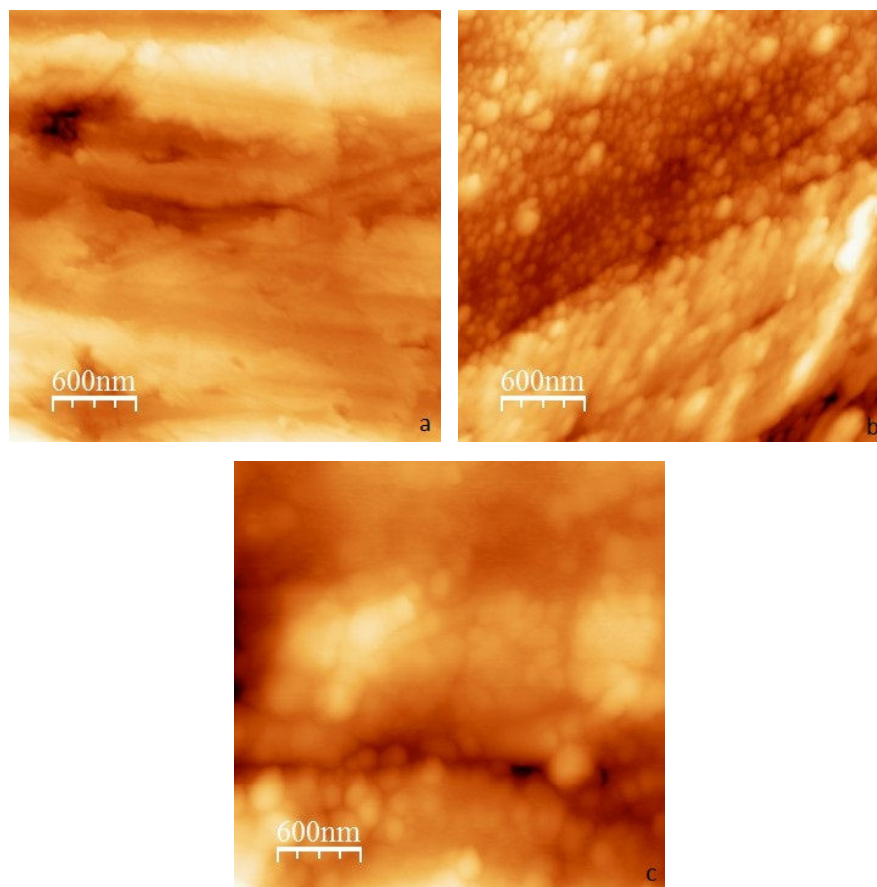
- i) Fio NiTi utilizado como substrato (desbastado com lixas de SiC e polido com suspensão de diamante de 3 e 1  $\mu\text{m}$ );
- ii) Fio NiTi após limpeza (*heating* e *etching*) no interior da câmara de deposição;
- iii) Fio revestido com filme fino multicamada de Ni/Al;

As superfícies analisadas representam as várias etapas pelos quais o fio passa até à deposição dos filmes finos, uma vez que inicialmente o fio é polido, depois passa por um processo de limpeza no interior da câmara e finalmente é realizada a deposição dos filmes finos multicamada.

Na Figura 3.3 são apresentadas as imagens topográficas das várias superfícies geradas pelas forças de atração e repulsão entre a ponta do *cantilever* e a superfície analisada. Nas imagens topográficas é possível analisar a homogeneidade e rugosidade das superfícies. A superfície do fio após polimento apresenta alguma rugosidade, que parece aumentar após a limpeza do fio no interior da câmara, enquanto a superfície do fio revestido parece ser mais homogénea e menos rugosa.

As imagens topográficas das várias superfícies foram tratadas no programa WSxM, através do qual foi possível determinar os parâmetros de rugosidade superficial  $S_a$ , que corresponde à rugosidade média calculada pela média aritmética dos desvios da altura da superfície relativamente ao seu plano médio, e  $S_{ms}$  que é a rugosidade média quadrática dos desvios. Na Tabela 3.3 são apresentados os valores de  $S_a$  e  $S_{ms}$  para cada superfície. É importante salientar que estes valores apresentam sempre um grau de erro, que é agravado pela geometria cilíndrica do fio.





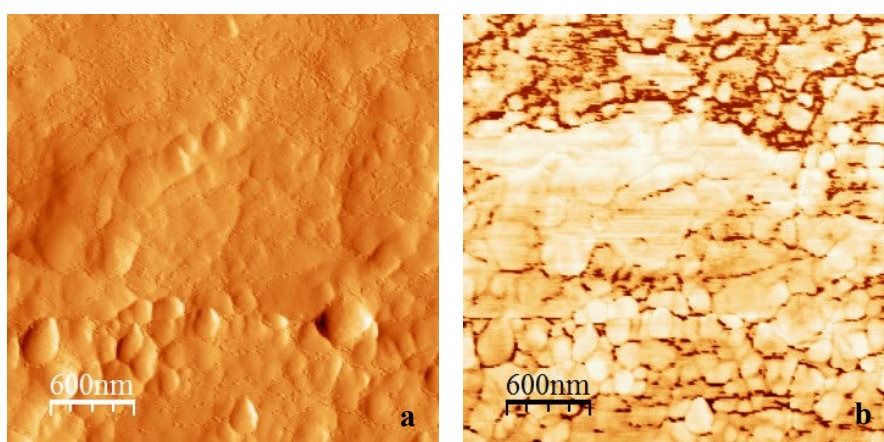
**Figura 3.3.** Imagens AFM topográficas das superfícies do fio polido (a), do fio após limpeza na câmara de deposição (b) e do fio revestido com filme de Ni/Al (c).

**Tabela 3.3.** Parâmetros de rugosidade das superfícies analisadas por AFM.

Superfície	Sa (nm)	Sms (nm)
Fio polido	25	31
Fio após limpeza	37	45
Fio revestido com Ni/Al	16	21

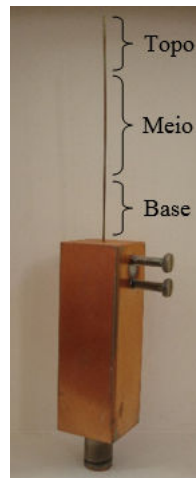
Pelos valores de rugosidade, é possível confirmar que a superfície do filme de Ni/Al é de facto menos rugosa quando comparada com as rugosidades das superfícies dos fios sem revestimento. O fio polido, apesar da dificuldade de polimento por se tratar de uma superfície curva, apresenta valores de rugosidade satisfatórios. Quando o fio é submetido à limpeza na câmara de deposição, há um acréscimo de rugosidade relativamente ao fio polido, o que é esperado uma vez que durante a limpeza na câmara ocorre ejeção de material do fio decorrente do seu bombardeamento por partículas energéticas. Com o revestimento a rugosidade superficial é atenuada.

Na imagem de topografia do filme multicamada (Figura 3.3– c) são visíveis os grãos que compõem a camada de topo de Ni-7V(%pd.). O tamanho de grão é variável na ordem dos 100 – 150 nm. Nas fronteiras de grão são visíveis pequenos pontos salientes, que por comparação com a imagem de fase (Figura 3.4 - b) correspondem às zonas mais escuras. A imagem de fase é dada pela monitorização da diferença de fase entre o sinal aplicado no *cantilever* e a sua oscilação real, resultante do amortecimento da vibração por interação da ponta com a superfície do filme.



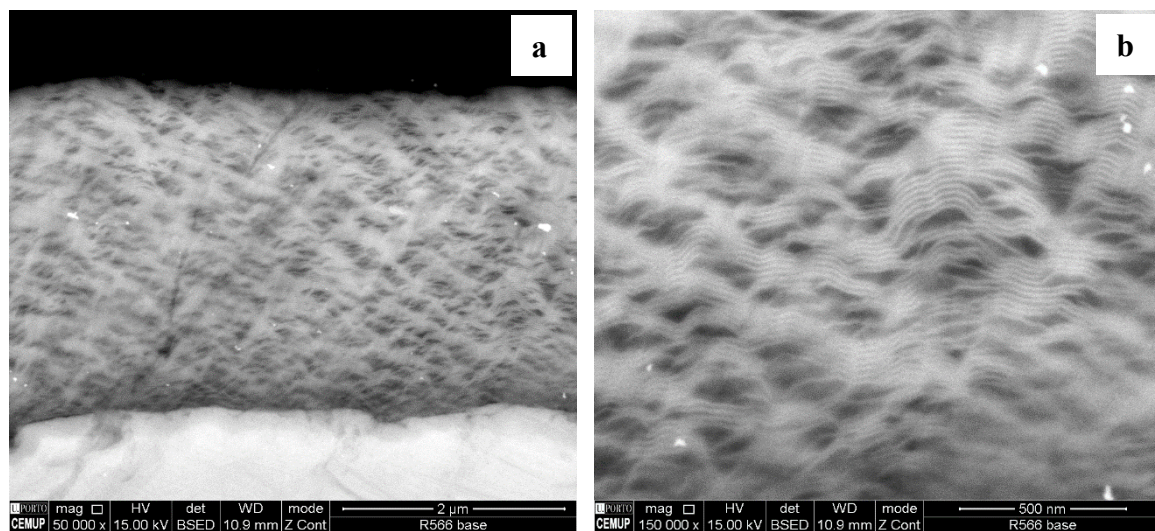
**Figura 3.4.** Imagens AFM de amplitude (a) e de fase (b) do filme de Ni/Al.

A análise por SEM permitiu observar a morfologia das secções transversais dos filmes finos multicamada de Ni/Al. Esta análise foi maioritariamente efetuada por eletrões retrodifundidos pois como estes são sensíveis ao número atómico, torna-se mais fácil distinguir as camadas de alumínio (menor nº atómico) e de níquel (maior nº atómico). No caso particular dos fios, foram analisadas várias zonas do fio, nomeadamente as zonas próximas do porta-substratos de cobre, designadas por base, as zonas mais afastadas do porta-substrato, designadas por topo, e algumas zonas intermédias entre a base e o topo que se designam por meio, como ilustrado na Figura 3.5. As micrografias da secção transversal dos filmes produzidos permitiram confirmar que é possível depositar multicamadas em superfícies curvas como as dos fios, sendo assim atingido um dos objetivos deste estudo. Para além disso, a análise das secções transversais dos filmes permite avaliar a sua espessura e comparar os valores com os determinados por perfilometria para os substratos de Si. Para as maiores ampliações é ainda possível medir o período de modulação das multicamadas.



**Figura 3.5.** Ilustração das várias zonas de fio observadas por SEM (1:1,5).

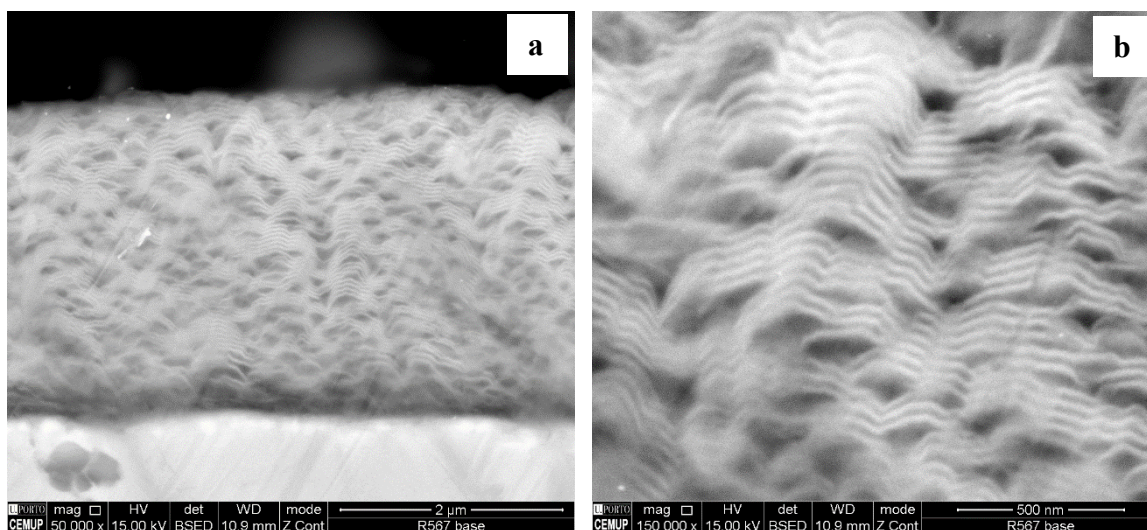
Uma multicamada de período menor ( $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$  nm), da base do fio, é ilustrada na Figura 3.6, onde é possível constatar que o filme acompanha a superfície curva do fio e tem uma espessura homogênea ao longo do fio, de aproximadamente  $2,8 \mu\text{m}$ , idêntica à avaliada por perfilometria. Para ampliações superiores (Figura 3.6 - b), é possível observar distintivamente a sucessão de camadas alternadas que compõem o filme. As camadas distinguem-se pelas diferentes tonalidades correspondendo as camadas mais claras às camadas ricas em Ni, e as mais escuras às camadas mais ricas em Al.



**Figura 3.6.** Filme de Ni/Al (F07V1) com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$  nm depositado na base do fio de NiTi, observado em SEM a 50 000 X (a) e 150 000 X (b).

Deposições com velocidades de rotação dos substratos de 2 rpm dão origem a um período maior ( $\Lambda_{Eq.2.1} = 50$  nm) sendo mais fácil distinguir as camadas de Al e de Ni,

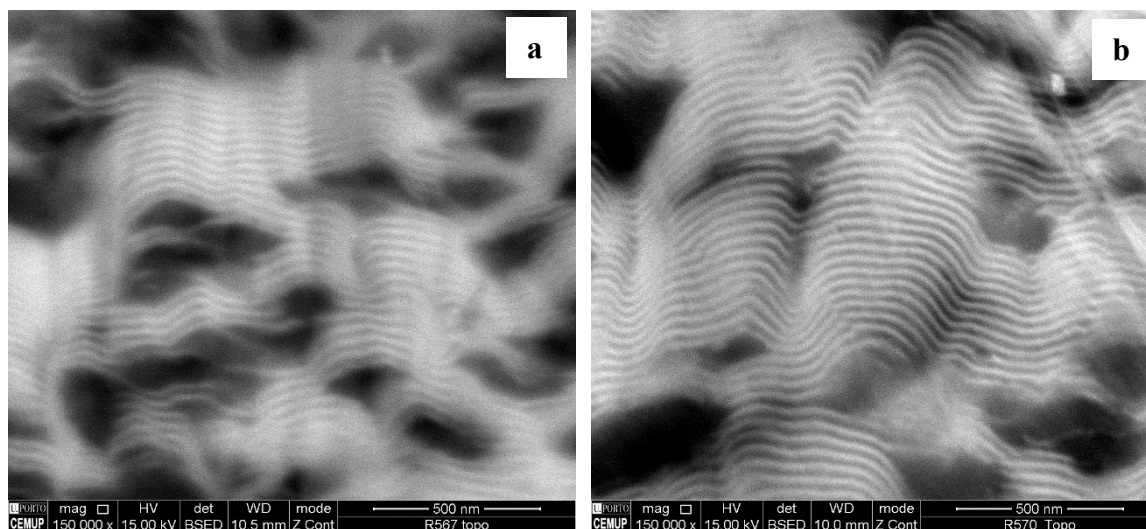
como observado na Figura 3.7. Apesar do período ser superior, a espessura total do filme é semelhante, com  $E_t = 2,8 \mu\text{m}$ .



**Figura 3.7.** Filme de Ni/Al (F07V0.5) com  $\Lambda_{Eq,2.1} = 50 \text{ nm}$  depositado na base do fio de NiTi, observado em SEM a 50 000 X (a) e 150 000 X (b).

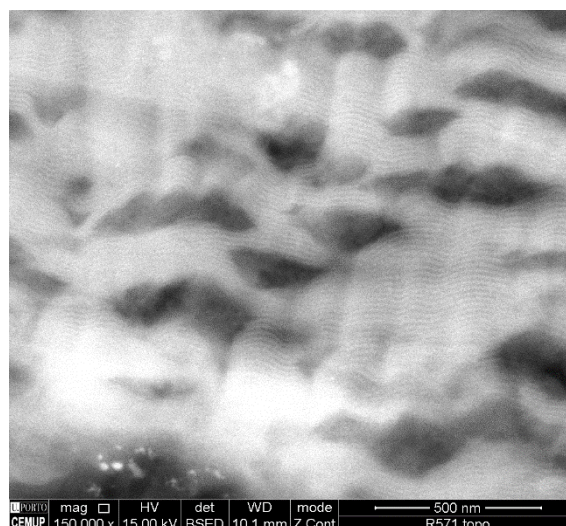
Comparando as micrografias anteriores, pode dizer-se que a variação do período das multicamadas não impõe alterações na morfologia das mesmas. Em ambos os casos, os filmes apresentam uma topografia acentuada resultante da ondulação dos filmes com várias interrupções na estrutura multicamada ao longo da sua espessura. A morfologia de filmes finos Ni/Al idênticos depositados sobre substratos planos utilizando o mesmo equipamento não é tão irregular [19, 27]. A estrutura multicamada do filme de período mais baixo, designado por F04V5, não é perceptível por SEM, e por isso não são apresentadas micrografias.

A alteração do diâmetro do fio de NiTi de 0,7 mm para 0,4 mm também não parece ter influência no filme de Ni/Al. Com efeito, não se encontram diferenças nos filmes F07V0.5 (Figura 3.8 - a) e F04V0.5 (Figura 3.8 - b), que possuem um período semelhante e são depositados sobre fios de diâmetros diferentes. Para além disso, aumentando o tempo de deposição, foi possível produzir filmes multicamada (F04V0.5) com uma espessura total mais elevada ( $E_t = 3,7 \mu\text{m}$ ) e ainda assim distinguir as camadas ao longo de toda a espessura do filme fino.



**Figura 3.8.** Filmes de Ni/Al com períodos semelhantes ( $\Lambda_{Eq.2.1} \approx 50$  nm) depositados no topo dos fios de NiTi de diâmetros iguais a 0,7 mm (F07V0.5 - a) e 0,4 mm (F04V0.5 - b), observados em SEM a 150 000 X.

Os filmes depositados diretamente nos fios apresentam boa adesão ao substrato. A existência da camada intermédia de PTFE no filme F07V1PTFE piora a adesão do filme, uma vez que este salta com facilidade quando manuseado. Ainda assim, a morfologia da multicamada não é afetada (Figura 3.9).

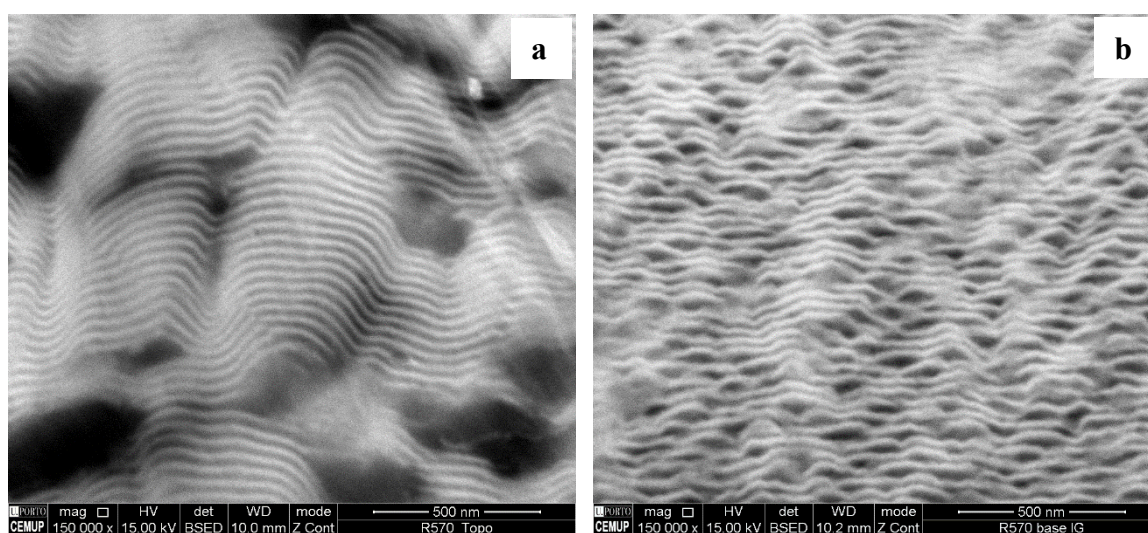


**Figura 3.9.** Filme de Ni/Al (F07V1PTFE) com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$  nm depositado no topo do fio de NiTi, observado em SEM a 150 000 X.

A ondulação das camadas dos filmes ao longo da sua espessura, observada nas imagens SEM anteriores, origina pequenos espaços “vazios”, observados como manchas pretas. Filmes com aspeto semelhante foram observados por outros autores mas a existência

destes vazios não é abordada [10]. Pelo seu aspeto, estes “vazios” parecem ser pequenos poros de dimensões nanométricas ou submicrométricas. Nas ampliações superiores, comparando o filme de menor período (Figura 3.6) com o de maior período (Figura 3.7), é claramente visível que quanto maior o período, menor é a quantidade de “vazios” e maiores são as suas dimensões. É assim sugerido que a quantidade e dimensão dos “vazios” nos filmes poderão ser controladas pelo período da multicamada, ou seja, pela velocidade de rotação do substrato durante a deposição.

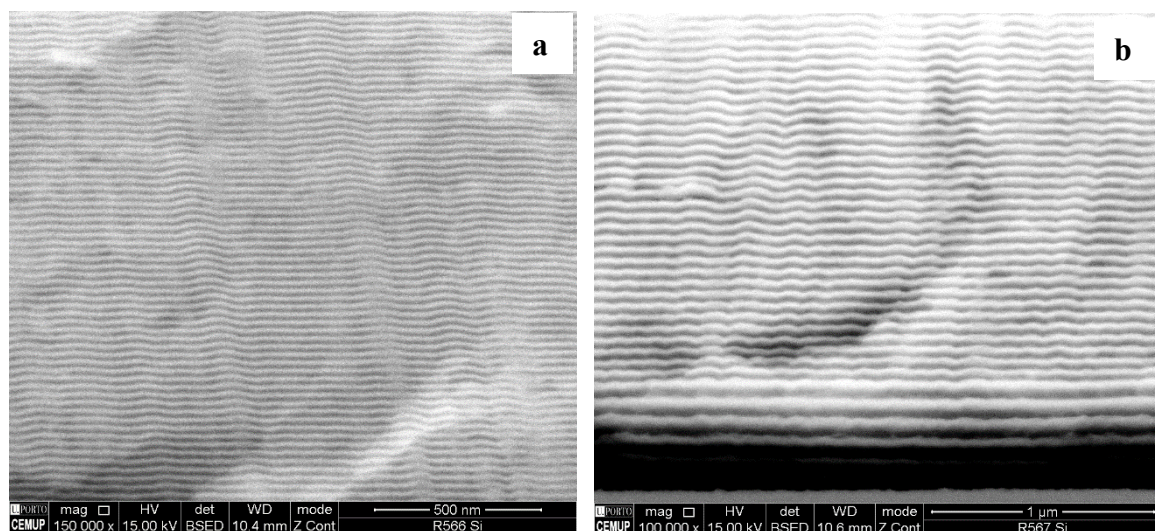
Estes vazios são visíveis em todos as zonas ao longo do fio, sendo em menor quantidade e dimensões maiores no topo do fio, e em maior quantidade e menores dimensões na base do fio (Figura 3.10), atingindo um ponto intermédio na zona do meio do fio. Deste modo, é possível concluir que a quantidade e dimensão dos “vazios” são também controladas pela concentração do plasma durante a deposição, pois esta será menor no topo do fio que se encontra acima da zona definida pelos magnetes; bem como pela temperatura do substrato que é mais elevada no topo do fio, que se encontra mais afastado do porta-substratos de cobre o que origina maiores irregularidades no filme formado. De notar que como referido no capítulo 1, as temperaturas de reação para o sistema Ni-Al são baixas, podendo facilmente ocorrer reação caso os substratos não sejam mantidos a temperaturas inferiores a 150 °C.



**Figura 3.10.** Filme de Ni/Al (F04V0.5) com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$  nm depositado sob fio de NiTi observado em SEM com ampliação de 150 000 X na zona de topo do fio (a) e na base do fio (b).

De notar que os mesmos filmes depositados sobre substratos de Si, não apresentam quaisquer “vazios”, como observado na Figura 3.11, o que pode indicar que a

geometria do substrato, entenda-se superfície curva, também poderá ter influência na morfologia do filme formado. Os substratos de Si apresentam uma superfície plana e durante a deposição estão em contacto total com o porta-substratos de cobre, facilitando o escoamento de calor. No caso dos fios de NiTi, apenas a base se encontra em contacto com o porta-substratos de cobre, o que permite o escoamento de calor na base dos fios, enquanto o meio e o topo deverão atingir temperaturas superiores, o que também poderá ter influência na existência de “vazios”. No caso do filme F07V0.5 depositado sobre Si (Figura 3.11 - b), as camadas mais próximas do substrato apresentam uma espessura individual superior, relativamente às camadas mais afastadas do substrato, o que se deve ao facto de durante a deposição ter havido um ajuste da velocidade de rotação de modo a ter o período desejado. Esta alteração é mais visível no Si do que nos fios de NiTi, uma vez que as multicamadas nos fios de NiTi apresentam a ondulação já referida, o que impede a visualização clara desta diferença de espessura.



**Figura 3.11.** Filme de Ni/Al F07V1 com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 26$  nm depositado sob Si observado em SEM com ampliação de 150 000 X (a) e filme F07V0.5 com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 50$  nm com ampliação de 100 000 X (b).

A observação em SEM permite que sejam efetuadas medições diretamente nas micrografias, possibilitando o cálculo direto do período dos filmes finos multicamada ( $\Lambda_{SEM}$ ), que pode ser comparado com o período calculado através da equação 2.1 ( $\Lambda_{Eq.2.1}$ ) apresentado na Tabela 2.2. Os valores dos  $\Lambda_{Eq.2.1}$  são calculados através da equação 2.1, em função das condições de deposição e do valor da  $E_t$  dos filmes, medida nos substratos de Si por perfilometria. Os valores do  $\Lambda_{SEM}$  são calculados através do quociente do comprimento

medido pelo número de bicamadas. Na Tabela 3.4 são apresentados os valores comparativos dos períodos calculados para os vários filmes finos nos diferentes substratos. De notar que nos substratos de Si o  $\Lambda_{SEM}$  é sempre próximo do  $\Lambda_{Eq.2.1}$ , com ligeiras variações. Contudo, no caso dos fios de NiTi, o  $\Lambda_{SEM}$  é sempre ligeiramente inferior ao  $\Lambda_{Eq.2.1}$ , o que se poderá ser explicado por vários factores:

- i) Superfície curva dos fios;
- ii) Diferentes distâncias dos substratos aos alvos, que no caso do Si é ligeiramente inferior, uma vez que o Si se encontra na face do porta-substratos e o fio de NiTi é fixado no centro do porta-substratos.

**Tabela 3.4.** Comparação dos períodos dos filmes finos multicamada.

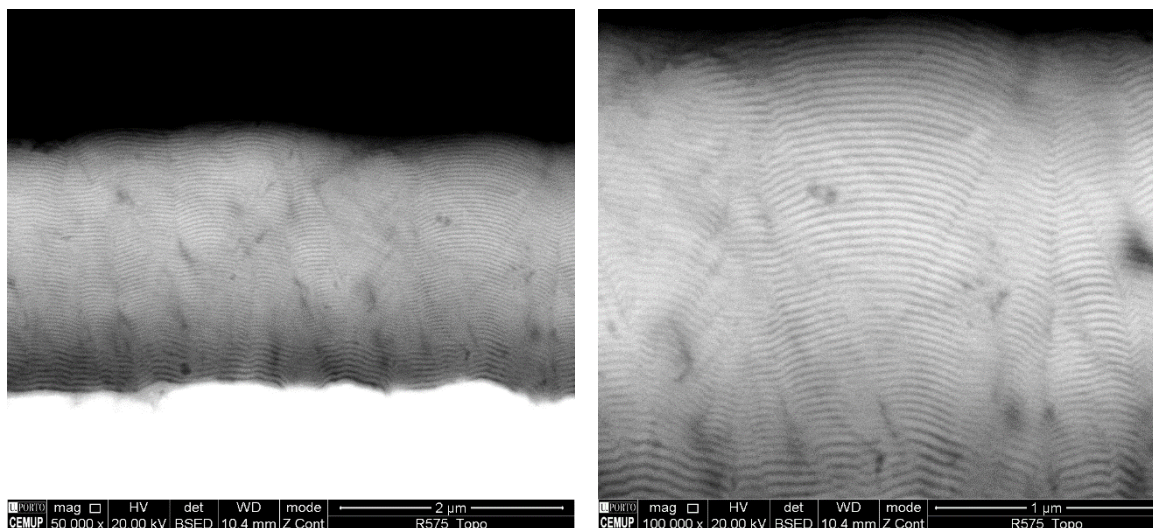
Filmes Ni/Al	$\Lambda_{Eq.2.1}$ (nm)	$\Lambda_{SEM}$ no Si (nm)	$\Lambda_{SEM}$ na base do fio de NiTi (nm)
F07V1	26	24	19
F07V0.5	50	53	39
F04V0.5	47,4	50	33

De modo a averiguar se a formação dos “vazios” nos filmes de Ni/Al depositados sobre fios NiTi se deve ao tipo de substrato ou ao sistema multicamada, foram depositados sobre o fio NiTi com 0,4 mm de diâmetro filmes finos multicamada Ti/Al com dois períodos distintos ( $\Lambda = 25$  e 47 nm). Micrografias do filme de Ti/Al de período superior são apresentadas na Figura 3.12, nas quais são visíveis distintivamente as camadas ricas em Ti, a cor mais clara, e as ricas em Al, a cor mais escura. Neste sistema, comparativamente ao Ni/Al, as camadas de Ti e de Al são ligeiramente mais difíceis de distinguir por SEM com eletrões secundários, pois estes dois elementos apresentam menor diferença de número atómico. No filme de menor período, dado que a espessura de cada camada individual é menor, apenas é possível distinguir as camadas com ampliações superiores a 100 000 X.

As micrografias apresentadas correspondem à zona de topo do fio, que é a condição mais favorável ao aparecimento dos “vazios” observados nos filmes de Ni/Al. Ao mudar de sistema multicamada, mesmo na zona de topo, não são visíveis quaisquer “vazios”. Na realidade, o filme apresenta um crescimento colunar, que é típico dos filmes de Ti/Al [19]. O incremento de ondulação dos filmes Ni/Al quando depositados sobre fios, não se observa no caso dos filmes Ti/Al. No filme de menor período também não são visíveis os “vazios”, o que comprova que o aparecimento dos mesmos está relacionado com o sistema



multicamada. O sistema Ti-Al é menos exotérmico que o Ni-Al e as temperaturas para as quais ocorre difusão e reação são superiores ( $\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), e por isso, mesmo nas condições de arrefecimento ineficiente, a possibilidade de ocorrer difusão e reação na zona das interfaces durante a deposição é muito reduzida. Dado que as condições de arrefecimento foram iguais na deposição de ambos os sistemas multicamada, pode dizer-se que o aparecimento dos “vazios” está relacionado com o aquecimento do substrato durante a deposição, que afeta mais o sistema para o qual as temperaturas de difusão e reação são menores.

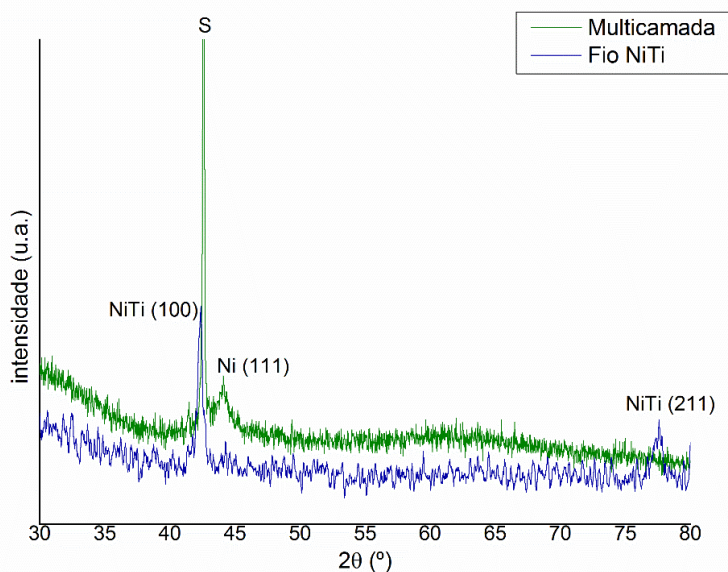


**Figura 3.12.** Filme de Ti/Al ( $\Lambda = 47\text{ nm}$ ) depositado sobre fio de NiTi, na zona de topo, observado em SEM com ampliações de 50 000 X (a) e 100 000 X (b).

O ensaio de XRD foi realizado de modo a confirmar as fases presentes nos filmes finos multicamada através da identificação dos picos correspondentes ao substrato e ao filme. Para tal, o difratograma de raios X do fio de NiTi com diâmetro de 0,4 mm foi comparado com o difratograma de raios X de uma multicamada, nomeadamente o filme F04V0.5. Os picos do difratograma foram identificados tendo em conta as fichas ICDD presentes no Anexo A. No difratograma da Figura 3.13, são perceptíveis picos correspondentes ao fio de NiTi austenítico e o pico (111) do Ni o que evidencia uma orientação preferencial segundo o plano (111). Na realidade, filmes de elementos cfc<sup>16</sup>, tal

<sup>16</sup> cfc- estrutura cúbica de faces centradas

como o Ni e o Al, são frequentemente orientados ao longo da direção  $\langle 111 \rangle$ , perpendicular ao plano do filme [23]. No entanto, não são visíveis no difratograma picos de Al, provavelmente por serem picos largos e de baixa intensidade devido ao carácter nanométrico das camadas em estudo. Mesmo o pico do Ni é pouco intenso. Tipicamente, nos filmes multicamada Ni/Al é mais fácil identificar o Ni do que o Al, e à medida que o período diminui o pico do Al torna-se impercetível [27]. O pico (111) do Al seria visível à volta dos  $38^\circ$ , numa zona angular onde ainda se faz sentir o efeito da “bossa” característica do vidro sobre o qual o fio revestido foi colocado durante o ensaio de XRD, o que também dificulta a identificação de picos de Al. É de salientar que não houve lugar à formação de fases intermetálicas resultantes da reação entre o Ni e o Al. Como o filme fino é analisado com o substrato, o difratograma do filme apresenta picos intensos do substrato, dificultando por vezes a identificação de picos dos elementos que compõem o filme fino.



**Figura 3.13.** Difratogramas de raios X de um filme Ni/Al e do substrato de NiTi. No difratograma do filme, os picos relativos ao fio de NiTi são identificados com a letra S.

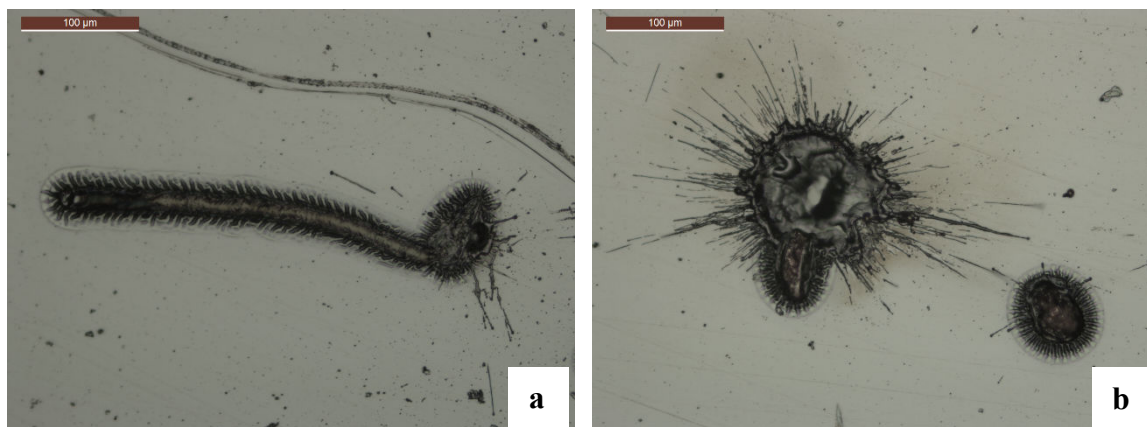
### 3.3. Testes de ignição

A produção e caracterização de filmes finos multicamada têm sido estudadas intensivamente no Grupo de Nanomateriais e Microfabricação do Centro de Engenharia Mecânica da Universidade de Coimbra, no qual se insere o desenvolvimento desta dissertação. Como tal, antes de realizar testes de ignição dos filmes finos depositados nos

fios de NiTi, foram feitos testes de ignição em filmes finos multicamada produzidos anteriormente no Grupo.

Dos testes de ignição realizados em filmes finos de Ni/Al com diferentes períodos, foi verificado que a reação após ignição, só se propaga em filmes destacados ou empolados do substrato, com períodos iguais ou superiores a 14 nm. Ao contrário, foi possível despoletar a reação num filme fino destacado de Ni/Ti com  $\Lambda = 5$  nm. A maior dificuldade de ignição nos filmes Ni/Al é atribuída ao efeito do *intermixing* que é mais acentuado no sistema Ni-Al cujas temperaturas de difusão e reação são mais baixas. A autopropagação em filmes destacados tem sido estudada por diversos autores [10, 16-17, 28].

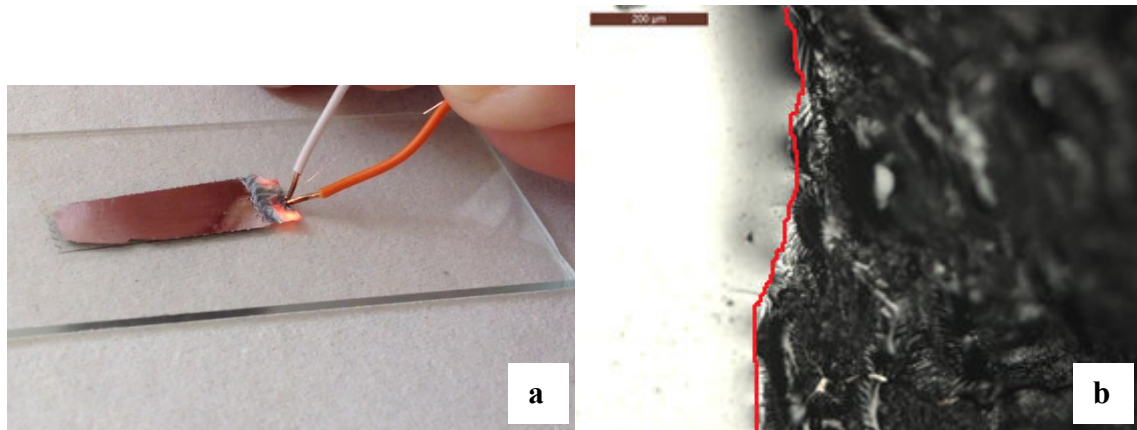
A microscopia ótica (MO) permite visualizar as mudanças na superfície dos filmes após os testes de ignição, nomeadamente os pontos de ignição. Num filme de Ni/Al sobre substrato de aço, com  $100 < \Lambda < 200$  nm e  $Et \approx 2,5$   $\mu$ m, em que a nível macroscópico não se verifica reação, a nível microscópico é visível que a reação é iniciada mas não se propaga por todo o filme, sendo bem definidos os pontos de ignição com uma zona de propagação muito pequena, tal como é visível na Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Pontos de ignição num filme de Ni/Al com  $100 < \Lambda < 200$  nm e  $Et \approx 2,5$   $\mu$ m sobre aço.

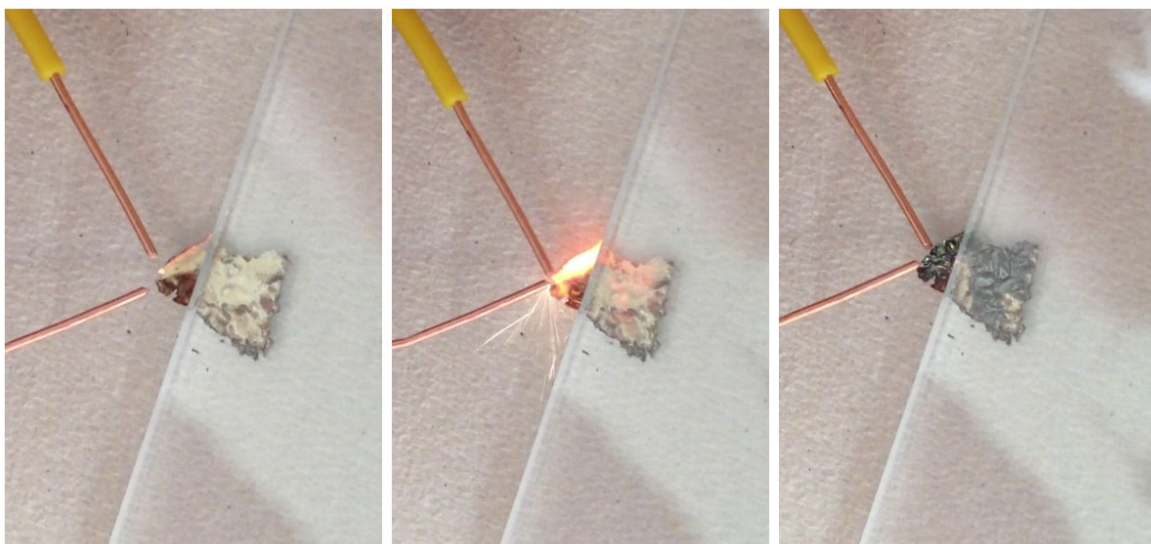
A propagação da reação no mesmo filme sem substrato, com uma zona colada numa lamela de vidro e outra zona destacada, apenas foi possível na zona destacada do filme, uma vez que a reação propagou e terminou na fronteira das duas zonas, tal como demonstrado na Figura 3.15 – a. Por microscopia ótica (Figura 3.15 - b), é visível a fronteira de reação. À semelhança do caso anterior, é de salientar que o início e propagação da reação

produzem nos filmes marcas semelhantes, com pontos esféricos delimitados por bordas características. Após reação, a rugosidade superficial aumenta significativamente.



**Figura 3.15.** Propagação da reação num filme de Ni/Al com  $100 < \Lambda < 200$  nm e  $E_t \approx 2,5$  μm em zona destacada (a) e visualização microscópica da fronteira (traço vermelho) de reação por MO (b).

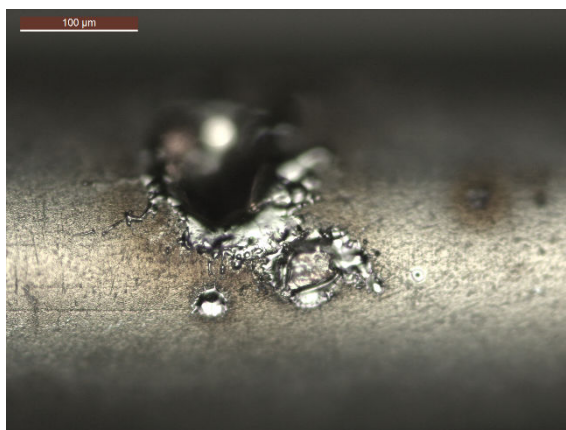
A sequência de reação de um filme destacado de Ni/Al com  $\Lambda = 30$  nm e  $E_t = 3$  μm após ignição é ilustrada na Figura 3.16, na qual é possível visualizar a mudança de coloração e de rugosidade do filme após a propagação da reação. É de notar que a ignição por descarga elétrica gera uma faísca intensa de cor amarela, e a reação é instantânea.



**Figura 3.16.** Sequência de ignição num filme fino de Ni/Al com  $\Lambda = 30$  nm e  $E_t > 3$  μm.

Como já demonstrado, a propagação das reações mencionadas apenas foi possível em filmes destacados ou empoçados do substrato. Quando em contacto com o substrato, os pontos de ignição são bem definidos mas a propagação da reação não é possível o que se pode dever ao facto do calor gerado na ignição ser dispersado pelo substrato cujo volume é substancialmente maior que o do filme. Neste sentido, foi calculada a influência de substratos com diferentes geometrias e dimensões, através do quociente entre o volume do filme e o volume do substrato. Os cálculos para os diferentes substratos são detalhados no Apêndice B. Considerando um substrato paralelepípedo e os fios cilíndricos de NiTi, de diâmetros 0,4 e 0,7 mm, foi calculado que o fio de menor diâmetro é o que apresenta um quociente de volumes superior. Desta forma, o fio de NiTi com diâmetro de 0,4 mm é o substrato mais promissor quanto à autopropagação da reação de um filme não destacado, já que neste caso o calor gerado pela reação do filme multicamada *versus* o calor dispersado para o substrato é mais favorável.

Contudo, no caso particular dos filmes de Ni/Al depositados sobre os fios de NiTi, de ambos os diâmetros, não foi possível propagar a reação após ignição. Em MO são também visíveis pontos de ignição nos filmes, como evidenciado na Figura 3.17. Estes pontos de ignição possuem um aspeto diferente dos pontos de ignição mostrados nos substratos anteriores.

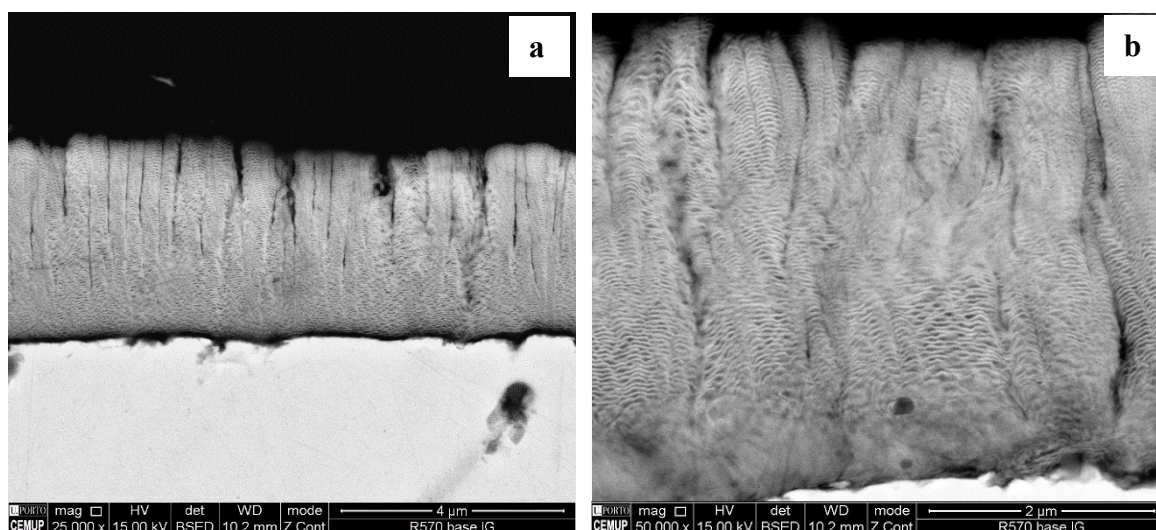


**Figura 3.17.** Ponto de ignição do filme F04V0.5 com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$  nm em fio de NiTi.

A existência da camada intermédia de PTFE também não se mostrou efetiva na propagação da reação, apresentando como desvantagem o facto de haver uma diminuição substancial da adesão do filme. A presença de uma camada isolante poderia impedir a

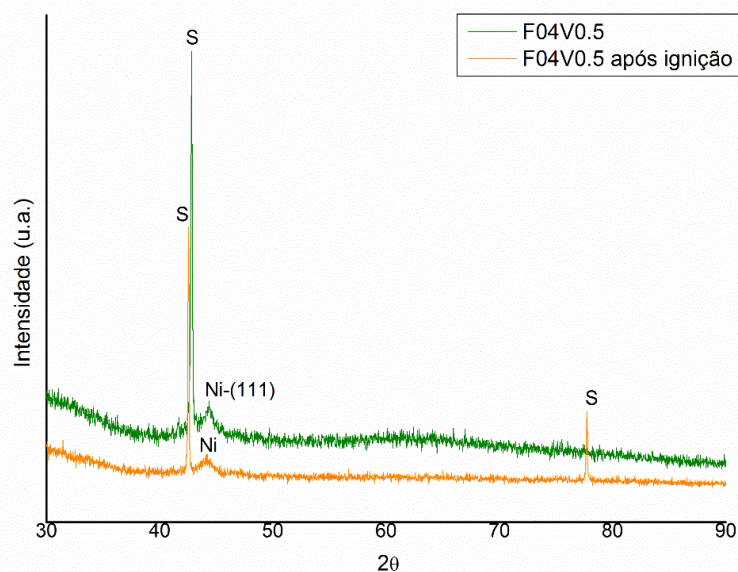
dispersão de calor para o substrato e aumentar a possibilidade de autopropagação, contudo tal não foi observado. Na realidade, a propagação dá-se apenas nas zonas onde o filme se encontra com má adesão, ou seja, onde o mesmo se encontra destacado do substrato. À semelhança do caso mostrado na Figura 3.15, por MO há indícios de propagação até à zona de fronteira entre o filme destacado e o filme em contacto com o substrato.

A visualização em SEM da secção dos filmes finos depositados nos fios de NiTi antes e depois dos testes de ignição demonstrou não haver propagação da reação, pois as camadas individuais mantêm-se distintas umas das outras, como se pode constatar na Figura 3.18. Ainda assim, houve alguma alteração na morfologia do filme, uma vez que na superfície do filme há a existência de pequenas colunas que se prolongam para o interior do mesmo e parece haver zonas onde terá ocorrido reação pois as camadas não se distinguem.



**Figura 3.18.** Filme F04V0.5 com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$  nm após testes de ignição com ampliações de 25 000 X (a) e 50 000 X (b).

Os difratogramas de raios X do filme F04V0.5 antes e depois dos testes de ignição permitem também confirmar que não houve reação entre Ni e Al com formação de aluminetos de níquel. Os difratogramas são idênticos; para além dos picos do substrato apenas é visível o pico (111) do Ni. De acordo com a composição química global dos filmes finos Ni/Al, após reação deveria ser possível identificar os picos do composto intermetálico NiAl, uma vez que este é produto esperado após reação [13].



**Figura 3.19.** Difratoograma de raios X do filme F04V0.5 com  $\Lambda_{Eq.2.1} = 47$  nm antes e depois dos testes de ignição.

A impossibilidade de propagar a reação quando o filme se encontra em contacto com o substrato poderá estar relacionada com a  $E_t$  do filme. Por aplicação de uma descarga elétrica, Namazu et al [13], conseguiram propagar a reação em filmes de Ni/Al com  $5 \leq E_t \leq 20$   $\mu$ m. Adicionalmente, os filmes foram depositados sobre um substrato polimérico, que por ser não condutor térmico pode facilitar a propagação da reação, pois o calor não é escoado através do substrato. De acordo com Rabinovich et al [14], a autopropagação apenas ocorre em filmes Ni/Al depositados sobre diferentes substratos se o número de bicamadas (N) for suficiente, tipicamente superior a 1000, logo muito superior ao número de bicamadas dos filmes em estudo ( $N = E_t / \Lambda$ ).

Aumentar a  $E_t$  dos filmes poderá ser uma hipótese válida para conseguir propagar a reação do filme quando em contacto com o substrato. Para ter filmes com  $E_t$  superiores é necessário realizar deposições com tempos superiores, o que conduz a uma elevado aquecimento dos substratos, podendo induzir reação no interior da câmara. Uma forma de controlar a temperatura é arrefecer os substratos com azoto líquido, o que neste caso não é possível, pois o equipamento utilizado não possuiu esse sistema de arrefecimento.

Por outro lado, a configuração da câmara de deposição utilizada, ou seja, o possível aquecimento durante a deposição e o facto de os alvos estarem localizados com um ângulo de  $90^\circ$  entre si, contribuem para a ocorrência de *intermixing* nas interfaces, devido à sobreposição dos plasmas, o que por sua vez condiciona a propagação da reação.

Na inexistência de um sistema de arrefecimento, outra alternativa será utilizar um sistema multicamada cuja reação seja a temperaturas superiores, de modo a ser possível depositar durante mais tempo e atingir maiores temperaturas sem ocorrer reação durante a deposição. Um sistema alternativo poderá ser o Ti-Al uma vez que em aquecimento lento e condições adiabáticas a sua reação é iniciada a temperaturas bastante superiores ao sistema Ni-Al, onde as temperaturas de reação podem ser da ordem dos 125 °C [19]. Contudo, este sistema apresenta a desvantagem de ser de baixa entalpia de reação e por isso será mais difícil conseguir que a reação seja autossustentada quando os filmes se encontram no substrato. De acordo com Braeuer et al. [16], em filmes Ti/Al com  $\Lambda \leq 80 \mu\text{m}$  não é possível propagar a reação em filmes não destacados dos substratos.



## CONCLUSÕES

Filmes finos multicamada Ni/Al com composição química equiatômica e períodos variáveis ( $\Lambda \approx 5, 25$  e  $50$  nm) foram depositados sobre fios de NiTi austeníticos por pulverização catódica d.c. magnetron.

Os filmes finos multicamada Ni/Al apresentam baixa rugosidade superficial. De facto, a rugosidade do fio revestido é inferior à rugosidade do fio polido, o que leva a concluir que o revestimento conduz a um atenuamento da rugosidade superficial.

Após deposição, os filmes multicamada são constituídos por nanocamadas alternadas ricas em Ni e Al, perfeitamente distinguíveis entre si. As multicamadas acompanham a superfície curva dos fios ao longo de todo o perímetro circular. Nas multicamadas depositadas sobre os fios de NiTi, são observados “vazios”, que se pensa serem porosidade. Os “vazios” estão presentes em menor quantidade e maior dimensão nos filmes de maior período, e nas zonas mais próximas do topo do fio. Dado que filmes de Ti/Al depositados sobre os mesmos fios de NiTi não apresentam qualquer tipo de “vazios”, os mesmos poderão surgir não devido à superfície curva dos fios, mas sobretudo ao deficiente escoamento de calor nos fios com uma extremidade introduzida num orifício do porta-substratos de cobre e a outra extremidade livre.

Os ensaios de XRD dos filmes multicamada evidenciam uma orientação preferencial segundo o plano (111) do Ni. A presença de fases intermetálicas resultantes da reação entre Ni e Al durante o processo de deposição não foi detetada.

Os testes de ignição realizados em filmes finos de Ni/Al com diferentes períodos permitiram concluir que após ignição local por uma descarga elétrica de  $9$  V, a reação se pode tornar autossustentada apenas em filmes destacados ou empolados do substrato. Após ignição, ocorrem alterações na rugosidade e coloração superficial dos filmes. No fio de NiTi com diâmetro de  $0,4$  mm, apesar de teoricamente ser o substrato mais favorável à autopropagação da reação após ignição, tal ainda assim não foi possível. Após ignição, as camadas continuam a ser visíveis distintivamente, e os ensaios de XRD também não

evidenciam a presença de picos correspondentes às fases intermetálicas esperadas após reação entre Ni e Al.

### **Trabalho futuro**

A utilização dos filmes finos como promotor da fusão de um material reparador para a aplicação na reparação de fissuras em dispositivos médicos só será possível após se conseguir autopropagar a reação dos filmes quando os mesmos se encontram no substrato.

Poderá ser averiguada a possibilidade de aumentar a  $E_t$  dos filmes de Ni/Al, pois este é um sistema que apresenta um bom compromisso entre custo e aplicabilidade, o que implicará possuir um sistema eficaz de arrefecimento dos substratos durante a deposição.

Poderão também ser estudados filmes multicamada de outros sistemas, nomeadamente sistemas de elevada energia de reação, como por exemplo o Pd/Al.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Martinez-Lucci, A. Ruzek, S.K. Misra, P.K. Rohatgi e R.S. Amano, "Self-Healing in Metal Castings," *AFS Proceedings*, vol. 11, p. 051, 2011.
- [2] M.D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag e U.S. Schubert, "Self-Healing Materials," *Advanced Materials*, vol. 22, pp. 5424-5430, 2010.
- [3] S.K. Ghosh, em *Self-healing Materials. Fundamentals, Design Strategies and Applications.*, Wiley-VCH, 2009.
- [4] M.V. Manuel e G.B. Olson, "Biomimetic Self-Healing Metals," em *Proc. 1st. Intl. Conference on Self-Healing Materials*, 2007.
- [5] S. Miyazaki, "Martensitic transformation in TiNi alloys," em *Thin Film Shape Memory Alloys - Fundamentals and Device Applications*, Cambridge University Press, 2009, pp. 73-86.
- [6] J. Ryhänen, "Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy," Academic Dissertation., Faculty of Medicine, University of Oulu, 1999.
- [7] T.P. Weihs, "Fabrication and characterization of reactive multilayer films and foils," em *Metallic films for electronic, optical and magnetic applications*, 40 ed., Woodhead Publishing, 2014, pp. 160-233.
- [8] A. Merzhanov e I. Borovinskaya, "Self-propagating high-temperature synthesis of inorganic compounds," *Doklady Physical Chemistry*, vol. 204, pp. 366-369, 1972.
- [9] J.A. Floro, "Propagation of explosive crystallization in thin Rh-Si multilayer films," *Journal of Vacuum Science & Technology A-vacuum*, vol. 4, nº 3, pp. 631-636, 1986.
- [10] R. Knepper, M.R. Snyder, G. Fritz, K. Fisher, O.M. Knio e T.P. Weihs, "Effect of varying bilayer spacing distribution on reaction heat and velocity in reactive Al/Ni multilayers," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, p. 083504, 2009.
- [11] A.S. Ramos e M.T. Vieira, "Intermetallic compound formation in Pd/Al multilayer thin films," *Intermetallics*, vol. 25, pp. 70-74, 2012.
- [12] D.P. Adams, M.A. Rodriguez, C.P. Tigges e P.G. Kotula, "Self-propagating, high-temperature combustion synthesis of rhombohedrak AlPt thin films," *J. Mater. Res.*, vol. 21, pp. 3168-3179, 2006.
- [13] T. Namazu, H. Takemoto, H. Fujita, Y. Nagai e S. Inoue, "Self-propagating explosive reactions in nanostructured Al/Ni multilayer films as a localized heat process technique for MEMS," *Proceedings of MEMS*, vol. 93, pp. 286-289, 2006.
- [14] O.S. Rabinovich, P.S. Grinchuk, M.A. Andreev e B.B. Khina, "Conditions for combustion synthesis in nanosized Ni/Al films on a substrate," *Physica B*, vol. 392, pp. 272-280, 2007.
- [15] A.S. Rogachev, "Exothermic reaction waves in multilayer nanofilms," *Russian Chemical Reviews*, vol. 77, pp. 21-37, 2008.


- 
- [16] J. Braeuer, J. Besser, M. Wiemer e T. Gessner, "A novel technique for MEMS packaging: Reactive bonding with integrated material systems," *Sensors and Actuators A, Physical*, vol. 188, pp. 212-219, 2012.
- [17] G.M. Fritz, Jr.S.J. Spey, M.D. Grapes e T.P. Weihs, "Thresholds for igniting exothermic reactions in Al/Ni multilayers using pulses of electrical, mechanical, and thermal energy," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 014901, 2013.
- [18] Y.N. Picard, J.P. McDonald, T.A. Friedmann, S.M. Yalisove e D.P. Adams, "Nanosecond laser induced ignition threshold and reaction velocities of energetic bimetallic nanolaminates," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 104104, 2008.
- [19] A.S. Ramos, M.T. Vieira, J. Morgiel, J. Grzonka, S. Simões e M.F. Vieira, "Production of intermetallic compounds from Ti/Al and Ni/Al multilayer thin films - A comparative study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 484, pp. 335-340, 2009.
- [20] J.C. Trenkle, L.J. Koerner, M.W. Tate, S.M. Gruner, T.P. Weihs e T.C. Hufnagel, "Phase transformations during rapid heating of Al/Ni multilayer foils," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 081903, 2008.
- [21] J. Wang, E. Besnoin, O.M. Knio e T.P. Weihs, "Effects of physical properties of components on reactive nanolayer joining," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, p. 114307, 2005.
- [22] K. Morsi, "Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials," *Materials Science and Engineering*, vol. A299, pp. 1-15, 2001.
- [23] A.S. Edelstein, R.K. Everett, G.Y. Richardson, S.B. Qadri, E.I. Altman, J.C. Foley e J.H. Perepezko, "Intermetallic phase formation during annealing of Al/Ni multilayers," *Journal of Applied Physics*, vol. 76, pp. 7850-7859, 1994.
- [24] E.G. Colgan, "A review of thin-films aluminide formation," *Materials Science Reports*, vol. 5, pp. 1-44, 1990.
- [25] W.F. Smith e J. Hashemi, *Fundamentos de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 5ª ed., Brasil: McGraw Hill, 2013.
- [26] K. Barmak, C. Michaelsen e G. Lucadamo, "Reactive phase formation in sputter-deposited Ni/Al multilayer thin films," *Journal of Materials Research*, vol. 12, pp. 133-146, 1997.
- [27] J. Noro, A.S. Ramos e M.T. Vieira, "Intermetallic phase formation in nanometric Ni/Al multilayer thin films," *Intermetallics*, vol. 16, pp. 1061-1065, 2008.
- [28] I.E. Gunduz, K. Fadenberger, M. Kokonou, C. Rebholz e C.C. Doumanidis, "Investigations on the self propagating reactions of nickel and aluminum multilayer foils," *Applied Physics Letters*, vol. 93, p. 134101, 2008.
- [29] A. Duckham, S.J. Spey, J. Wang, M.E. Reiss, T.P. Weihs, E. Besnoin e O.M. Knio, "Reactive nanostructured foil used as a heat source for joining titanium," *Journal of Applied Physics*, vol. 96, pp. 2336-2342, 2004.
- [30] A.J. Swiston, T.C. Hufnagel e T.P. Weihs, "Joining bulk metallic glass using reactive multilayer foils," *Scripta Materialia*, vol. 48, pp. 1575-1580, 2003.
- [31] G.M. Fritz, H. Joress e T.P. Weihs, "Enabling and controlling slow reaction velocities in low-density compacts of multilayer reactive particles," *Combustion and Flame*, vol. 158, pp. 1084-1088, 2011.
-

- [32] K. Ozeki, T. Yuhta, H. Aoki, T. Asaoka, T. Daisaku e Y. Fukui, "Deterioration in the superelasticity of Ti sputter coated on NiTi orthodontic wire," *Bio-Medical Materials and Engineering*, vol. 13, pp. 355-362, 2003.
- [33] P.J.S. Buenconsejo, K. Ito, H.Y. Kim e S. Miyazaki, "High-strength superelastic Ti-Ni microtubes fabricated by sputter deposition," *Acta Materialia*, vol. 56, pp. 2063-2072, 2008.
- [34] S.Y. Huang, J.J. Huang, T. Kang, D.F. Diao e Y.Z. Duan, "Coating NiTi archwires with diamond-like carbon films: reducing fluoride-induced corrosion and improving frictional properties," *J Mater Sci: Mater Med*, vol. 24, pp. 2287-2292, 2013.
- [35] E.F. Lucas, B.G. Soares e E.E.C. Monteiro, *Caracterização de polímeros. Determinação do Peso Molecular e Análise Térmica*, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- [36] A. Cavaleiro e M.T. Vieira, "Textos de apoio às disciplinas de Engenharia de Superfícies e Degradação e Protecção de Superfícies," Coimbra, 1995.
- [37] W.A. Mannheimer, *Microscopia dos Materiais: Uma introdução*, Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2002.
- [38] P.J. Potts, *Microprobe techniques in the earth sciences*, Cambridge: Springer, 1995.
- [39] B.A. Dedavid, C.I. Gomes e G. Machado, *Microscopia eletrónica de varredura: aplicações e preparação de amostras*, Porto Alegre: Ediprucs, 2007.
- [40] A.F. Padilha e F.A. Filho, *Técnicas de Análise Microestrutural*, Brasil: Hemus, 2004.
- [41] "Scotech - sputtering sources," [Online]. Available: <http://www.scotech.ltd.uk/sputtering-sources.htm>. [Acedido em 7 Julho 2014].

## ANEXO A – FICHAS ICDD


### A.1 – Ficha ICDD do NiTi

18-0899		Wavelength= 1.54184			
NiTi	2 $\theta$	Int	h	k	l
Nickel Titanium	42.839	100	1	1	0
	62.038	40	2	0	0
	78.228	60	2	1	1
	93.433	10	2	2	0
	108.821	30	3	1	0
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.54050	Filter: Ni	Beta	d-sp: Debye-S. 114.6	
Cut off:	Int.:	I/Icor.:		126.058	20 2 2 2
				148.395	70 3 2 1
Ref: Dwight, Private Communication, (1965)					
Sys.: Cubic S.G.: Pm3m (221)					
a: 2.998	b:	c:	A:	C:	
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 1	mp:	
Ref: Dwight, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 215, 283 (1959)					
Dx: 6.569 Dm: SS/FOM: F $\gamma$ = 5(0.104 , 13)					
Suprlattice lines were not detected. Cl Cs type. PSC: cP2. Mwt: 106.60. Volume[CD]: 26.95.					

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

### A.2 – Ficha ICDD do Ni

04-0850		Wavelength= 1.54184				*
Ni	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Nickel	44.546	100	1	1	1	
	51.892	42	2	0	0	
	76.445	21	2	2	0	
	93.044	20	3	1	1	
	98.556	7	2	2	2	
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5405	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.:		122.102	4 4 0 0	
				144.970	14 3 3 1	
				156.098	15 4 2 0	
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 13 (1953)						
Sys.: Cubic S.G.: Fm3m (225)						
a: 3.5238	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 8.911 Dm: SS/FOM: F $\beta$ = 87(.0115 , 8)						
Color: White Pattern taken at 26 C. Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 7440-02-0. Spectrographic analysis show <0.01% each of Mg, Si and Ca. Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 58.70. Volume[CD]: 43.76.						

 © 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

### A.3 – Ficha ICDD do Al

04-0787		Wavelength= 1.54184				*
Al	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Aluminum	38.505	100	1	1	1	
	44.778	47	2	0	0	
	65.194	22	2	2	0	
Aluminum, syn	78.305	24	3	1	1	
	82.519	7	2	2	2	
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.54056	Filter: Ni	Beta	d-sp:		
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.:	3.62			
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I, 11 (1953)	99.189	2	4	0	0	
	112.183	8	3	3	1	
	116.723	8	4	2	0	
	137.70	8	4	2	2	
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)					
a: 4.0494	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 2.699	Dm:	SS/FOM: F g = 93(.0108 , 9)				
Color: Light gray metallic						
Pattern taken at 25 C. CAS #: 7429-90-5. The material used for the NBS sample was a melting point standard sample of aluminum prepared at NBS, Gaithersburg, MD, USA. The chemical analysis (%): Si 0.011, Cu 0.006, Fe 0.007, Ti 0.0001, Zr 0.003, Ga 0.004, Mo 0.00002, S 0.0001, Al 99.9+ (by difference). Mineral species of doubtful validity, Am. Mineral., 65 205 (1980). Cu type. Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 26.98. Volume[CD]: 66.40.						



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

### A.4 – Ficha ICDD do composto intermetálico NiAl

44-1188		Wavelength= 1.54184				*
AlNi	2 $\theta$	Int	h	k	l	
Aluminum Nickel	30.977	20	1	0	0	
	44.378	100	1	1	0	
	55.088	4	1	1	1	
	64.551	16	2	0	0	
	73.312	3	2	1	0	
Rad.: CuK $\alpha$	$\lambda$ : 1.5418	Filter:	d-sp: Diff.			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.:				
Ref: Baker, I., Thayer School of Eng., Dartmouth College, Hanover, New Hampshire, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1992)	81.686	26	2	1	1	
	98.075	8	2	2	0	
	106.443	1	2	2	1	
	115.172	14	3	1	0	
Sys.: Cubic	S.G.: Pm3m (221)					
a: 2.888	b:	c:	A:	C:		
$\alpha$ :	$\beta$ :	$\gamma$ :	Z: 1	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 5.907	Dm: 5.900	SS/FOM: F g = 59(.0169 , 9)				
Integrated intensities. The powder sample was produced from ingot extruded at 1000 C and area reduction ratio 7:1 by filing and grinding to reduce the particle size. The resulting powder was sieved to -400 mesh. The powder was annealed at 700 C for 2 hours and furnace-cooled in vacuum. Cl Cs type. PSC: cP2. To replace 2-1261. Mwt: 85.68. Volume[CD]: 24.09.						



© 2000 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved  
PCPDFWIN v. 2.1

## APÊNDICE A – CÁLCULO DA RELAÇÃO DE ESPESSURAS DOS ELEMENTOS ME1/ME2 QUE COMPÕEM UMA BICAMADA

Nos filmes de Ni/Al, para calcular a relação de espessuras Al:Ni correspondente a uma razão equiatômica, considera-se que o número de moles ( $n$ ) de Al é igual ao  $n$  do Ni (equação A.1).

$$n_{Al} = n_{Ni} \quad (A.1)$$

Como  $n = \frac{m}{M}$  e  $\rho = \frac{m}{V}$ , então  $n = \frac{\rho \times V}{M}$ . Tendo em conta estas relações, e substituindo na equação 2.2, a relação de volumes ( $V$ ), e conseqüentemente a relação de espessuras, é dada pela equação A.2.

$$V_{Al} = \frac{\rho_{Ni} \times M_{Al}}{\rho_{Al} \times M_{Ni}} \times V_{Ni} \quad (A.2)$$

onde  $\rho$  é a massa volúmica e  $M$  é a massa molar de cada elemento. Como a percentagem de vanádio é reduzida, a sua influência é mínima e pode ser desprezada.

Dado que  $\rho_{Ni} = 8,902 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_{Al} = 2,6989 \text{ g.cm}^{-3}$ ,  $M_{Ni} = 58,69 \text{ g.mol}^{-1}$ , e  $M_{Al} = 26,982 \text{ g.mol}^{-1}$ , substituindo os valores na equação A.2,

$$V_{Al} = \frac{8,902 \times 26,982}{2,6989 \times 58,69} \times V_{Ni} \Leftrightarrow V_{Al} = \frac{3}{2} V_{Ni} \quad (A.3)$$

Para os filmes de Ti/Al, o cálculo da relação de espessuras Al:Ti correspondente a uma razão equiatômica é efetuado pelo mesmo raciocínio do caso anterior. Dado que  $\rho_{Ti} = 4,54 \text{ g.cm}^{-3}$ , e  $M_{Ti} = 47,88 \text{ g.mol}^{-1}$ , a relação de espessuras é calculada pela equação A.4.

$$V_{Al} = \frac{\rho_{Ti} \times M_{Al}}{\rho_{Al} \times M_{Ti}} \times V_{Ti} \Leftrightarrow V_{Al} = \frac{4,54 \times 26,982}{2,6989 \times 47,88} V_{Ti} \Leftrightarrow V_{Al} \approx V_{Ti} \quad (A.4)$$



## APÊNDICE B – CÁLCULO DA INFLUÊNCIA DO VOLUME SUBSTRATO NA PROPAGÇÃO DA REAÇÃO APÓS IGNIÇÃO DE FILMES FINOS MULTICAMADA

A geometria e dimensão dos substratos influenciam a propagação da reação de uma multicamada após ignição. Esta influência é tanto menor quanto maior o quociente entre o volume do filme e o volume do substrato. Considerando que o filme é depositado sobre o substrato, a geometria do filme será sempre a mesma do substrato.

No caso dos substratos de fios de NiTi, o quociente é dado por:

$$\frac{V_{filme}}{V_{fio}} = \frac{l \times \pi \times [(r + E_t)^2 - r^2]}{l \times \pi \times r^2} \quad (B.1)$$

onde,  $l$  representa o comprimento,  $r$  é raio do fio, e  $E_t$  é a espessura total do filme. O comprimento será igual para o filme e para o fio pelo que o termo  $l$  se anula.

Aplicando a equação C.1 para os fios de diâmetros de 0,4 e 0,7 mm, para um filme de  $E_t$  de 2,5 $\mu$ m, a relação de volumes será de 0,025 e 0,014 respetivamente.

No caso de um substrato paralelepédico, como por exemplo uma chapa de aço, o quociente é dado por:

$$\frac{V_{filme}}{V_{chapa\ de\ aço}} = \frac{l \times L \times E_t}{l \times L \times t} \quad (B.2)$$

onde,  $l$  e  $L$  representam a largura e o comprimento da chapa e do filme, que são iguais,  $t$  é a espessura da chapa e  $E_t$  é a espessura total do filme. Para um filme com a mesma espessura do caso anterior e uma chapa de espessura de 2 mm, a relação de volumes é de 0,001, bastante inferior às razões calculadas anteriormente.

Quanto menor for o volume do substrato relativamente ao volume do filme, maior a relação de volumes e menor será a influência do substrato na propagação da reação da multicamada após ignição.